

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-049155
(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl. G03F 7/039
C08K 5/00
C08L101/00
G03F 7/004
G03F 7/032
G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-233216 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD
(22)Date of filing : 01.08.2000 (72)Inventor : KODAMA KUNIHIKO
AOSO TOSHIAKI

(54) RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electron beam or X-ray resist composition having high sensitivity and high resolving power, excellent in PCD and capable of giving a pattern profile excellent in rectangularity.

SOLUTION: In the positive type electron beam or X-ray resist composition containing (a) a compound which generates an acid when irradiated with electron beams or X-rays and (b) a resin having a group which is decomposed by the action of the acid and increases solubility in an alkali developing solution, the compound (a) contains a specified sulfonic ester and a specified onium sulfonate.

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-49155

(P2002-49155A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl.⁷

G 03 F 7/039
C 08 K 5/00
C 08 L 101/00
G 03 F 7/004

識別記号

6 0 1
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 101/00
5 0 1
5 0 3

F I

G 03 F 7/039
C 08 K 5/00
C 08 L 101/00
G 03 F 7/004

テーマコード^{*} (参考)

6 0 1 2 H 0 2 5
4 J 0 0 2
5 0 1
5 0 3 A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2000-233216(P2000-233216)

(22) 出願日

平成12年8月1日(2000.8.1)

(71) 出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 児玉 邦彦

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(72) 発明者 青合 利明

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フィルム株式会社内

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 高感度、高解像力を有し、PCDに優れ、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることができる電子線又はX線レジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物、(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型電子線又はX線レジスト組成物において、電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が、特定のスルホン酸エステルと特定のオニウムスルホン酸塩を含有することを特徴とするポジ型電子線又はX線レジスト組成物。

(2)

I

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、

該(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項2】 (c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量300以下の中分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする請求項1に記載のポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項3】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が酸の作用により増大する、分子量300以下の中分子溶解阻止化合物

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、*

2

*該(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項4】 (a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

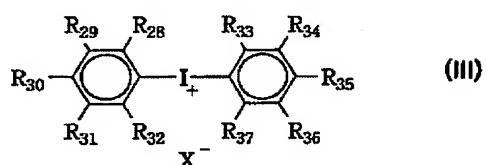
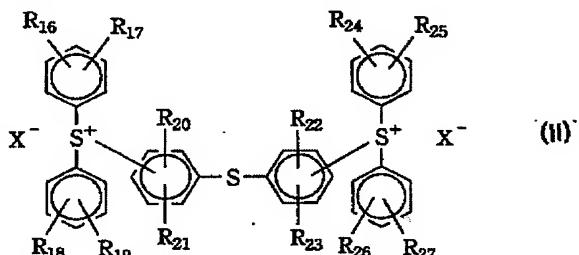
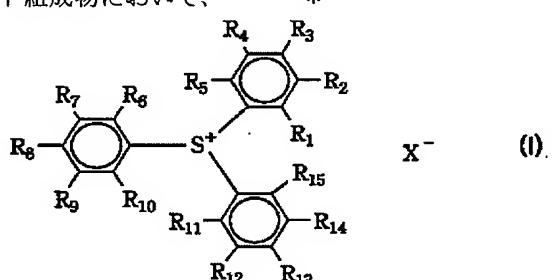
10 (e) 酸の作用により上記樹脂と架橋する架橋剤を含有するネガ型電子線、X線レジスト組成物において、

該(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシイミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするネガ型電子線、X線レジスト組成物。

【請求項5】 (a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩から選ばれるオニウムスルホン酸

20 塩が下記一般式(I)～(III)で示される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【化1】



式中、R₁～R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシル基、ハロゲン

原子、又は-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇、R₂₈～R₃₇のうち、2つ

(3)

3

以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成してもよい。X⁻は置換基を有してもよい直鎖、分岐、環状アルキルスルホン酸アニオン、置換基を有してもよいアリールスルホン酸アニオン、樟脑スルホン酸アニオンを示す。

【請求項6】前記X⁻がフッ素原子を有するアニオンであることを特徴とする請求項5に記載の電子線、X線レジスト組成物。

【請求項7】(J) カチオン重合性化合物をさらに含有することを特徴とする請求項1～3、5～6のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子線およびX線レジスト組成物に関し、電子線およびX線で照射して得られるパターンプロファイルに優れた電子線又はX線レジスト組成物に関する。ここでPCD(Post Coating Delay)安定性とは、シリコンウェハーにレジスト組成物を塗布後、電子線照射装置内で高真空中放置した場合の塗膜安定性である。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成用のレジストとして、電子線、X線レジストが注目されている。

【0003】しかしながら、電子線レジストの場合、入射する電子が電荷を持ち、レジストを構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼしあうため、電子線がレジスト膜に入射すれば必ず散乱が起こる。そのため照射部では、レジスト膜表面よりも底部のほうが照射面積が大きくなってしまい、ポジ型レジストの場合、逆テーパー形状と呼ばれるパターンプロファイルになるという問題があった。一方、ネガ型レジストの場合、テーパー形状と呼ばれるパターンプロファイルになるという問題があった。

【0004】また、微細パターンを解像するためにビーム径を絞って照射しても、この散乱によって照射面積が広がり、解像力が劣化するという問題もあった。また、従来のレジストでは感度が低く、集積回路の製造においてはスループットが問題となっていた。この観点から従来の電子線、X線よりもさらに高い感度のレジストが求められている。このように、従来のKrFエキシマレーザーレジストをそのまま電子線でパターン照射しても、感度、解像力、パターンプロファイルなどの性能において、満足できる結果はほとんど得られない。また、電子線照射装置内の高真空中での経時での安定性(PCD)についても悪化し、パターン寸法が変動してしまうというこれまでの紫外線レジストでは生じなかった問題が生じている。さらに次世代のX線レジストでは従来のKrFエキシマレーザーレジストを用いた場合、感度、解像

(4)

4

力に大きな問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高感度、高解像力を有し、PCDに優れ、矩形状の優れたパターンプロファイルを与えることができる電子線又はX線レジスト組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記の電子線およびX線レジスト組成物が提供されて、本発明の上記目的が達成される。

【0007】(1)(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、該(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【0008】(2)(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解速度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする前記(1)に記載のポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【0009】(3)(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(c) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中の溶解速度が酸の作用により増大する、分子量300以下の低分子溶解阻止化合物

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有するポジ型電子線、X線レジスト組成物において、該

(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするポジ型電子線、X線レジスト組成物。

【0010】(4)(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

(d) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂

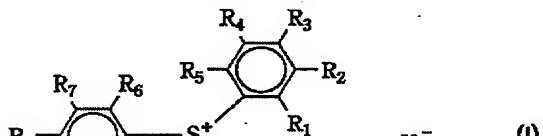
(e) 酸の作用により上記樹脂と架橋する架橋剤を含有するネガ型電子線、X線レジスト組成物において、該

(a)電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物が(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有することを特徴とするネガ型電子線、X線レジスト組成物。

(4)

5

【0011】(5)(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩から選ばれるオニウムスルホン酸塩が下記一般式(I)～(III)で示される化合物を少なくとも1種含有することを特徴とする前記*



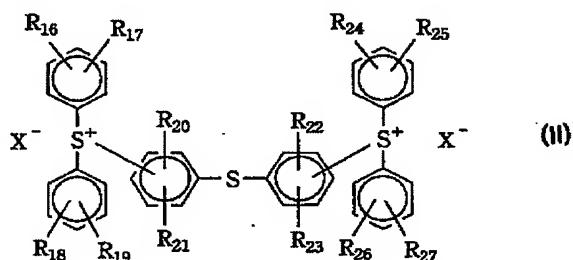
(I)

6

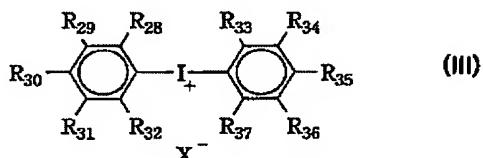
* (1)～(4)のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【0012】

【化2】



(II)



(III)

【0013】式中、R₁～R₃₇は、同一又は異なって、水素原子、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基、直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基、ヒドロキシリ基、ハロゲン原子、又は-S-R₃₈基を表す。R₃₈は、直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基又はアリール基を表す。また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇、R₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環を形成していてもよい。X⁻は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキルスルホン酸アニオン、置換基を有していてもよいアリールスルホン酸アニオン、樟脑スルホン酸アニオンを示す。

【0014】(6) 前記X⁻がフッ素原子を有するアニオンであることを特徴とする前記(5)に記載の電子線、X線レジスト組成物。

(7) (J) カチオン重合性化合物をさらに含有することを特徴とする上記(1)～(3)、(5)～(6)のいずれかに記載の電子線、X線レジスト組成物。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電子線およびX線レジスト組成物について詳細に説明する。

(a) 電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物(以下、「成分(a)」ともいう)

成分(a)は、(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルを少なくとも1種、および(a2)スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩を少なくとも1種含有する化合物である。

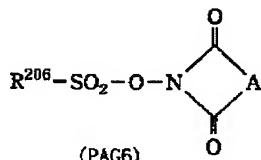
【0016】(a1)N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステル

N-ヒドロキシミドのスルホン酸エステルとしては、下記一般式(PAG6)で表される化合物が挙げられる。

【0017】

【化3】

40



(PAG6)

【0018】R²⁰⁶は置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキル基、置換されていてもよいアラルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、樟脑基を示す。Aは置換基を有していてもよい直鎖、分岐アルキレン基、置換基を有していてもよく、ヘテロ原子を含

50

(5)

7

んでいてもよい単環又は多環環状アルキレン基、置換されていてもよい直鎖、分岐アルケニレン基、置換されていてもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環環状アルケニレン基、置換されていてもよいアリーレン基、置換されていてもよいアラルキレン基を示す。

【0019】R²⁰⁶の直鎖、分岐、環状アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基のような炭素数1～20個の直鎖又は分岐アルキル基及びシクロプロピル基、シクロペンチル基又はシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。アルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられる。

【0020】また、R²⁰⁶のアラルキル基としてはベンジル基もしくはフェネチル基のような炭素数7～12個のアラルキル基が挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としては、炭素数1～4の低級アルキル基、炭素数1～4の低級アルコキシ基、ニトロ基、アセチルアミノ基、ハロゲン原子などが挙げられる。R²⁰⁶のアリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラニル基が挙げられる。

【0021】Aのアルキレン基としては、直鎖又は分岐の炭素数1～10個のアルキレン基あるいはヘテロ原子を含んでいてもよい単環又は多環の環状アルキレン基が挙げられる。直鎖又は分岐のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はオクチレン基などがあげられる。アルキレン基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0022】アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基のような炭素数1～20個のアルコキシ基又はエトキシエトキシ基などの置換基を有するアルコキシ基が挙げられる。アシル基としてはアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基などが挙げられる。アシルアミノ基としてはアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基などが挙げられる。スルホニルアミノ基としてはメタンスルホニルアミノ基、エタンスルホニルアミノ基など炭素数1～4個のスルホニルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基のような置換または無置換のベンゼンスルホニルアミノ基があげられる。アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基などが挙げられる。アルコキシカルボニル基としてはメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、エトキシエトキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基などの炭素数2～20個のアルコキシカルボニル基があ

8

げられる。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0023】環状アルキレン基としてはシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルキレン基、7-オキサビシクロ[2,2,1]ヘプテン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルキレン基が挙げられる。シクロアルキレン基の好ましい置換基としては、炭素数1～4個のアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0024】アリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルコキシカルボニル基は上記で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

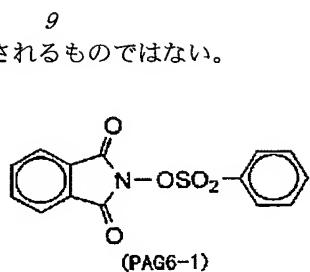
【0025】アルケニレン基としては炭素数2～4個のアルケニレン基があげられ、例えばエテニレン基、ブテニレン基等が挙げられ、アルケニレン基の好ましい置換基としてはアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシカルボニル基が挙げられる。ここで挙げたアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アシル基、ホルミル基、ニトロ基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アルコキシカルボニル基は上記で挙げたものと同義である。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0026】環状アルケニレン基としてはシクロペンテニレン基、シクロヘキセニレン基、などの炭素数4～8個の単環シクロアルケニレン基、7-オキサビシクロ[2,2,1]ヘプテニレン基、ノルボルネニレン基などの炭素数5～15個の多環シクロアルケニレン基が挙げられる。アラルキレン基としては、トリレン基、キシリレン基などが挙げられ、その置換基としてはアリーレン基で挙げた置換基をあげることができる。

【0027】具体例としては以下に示す化合物が挙げら

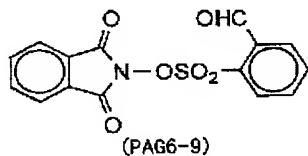
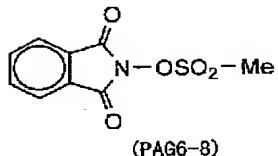
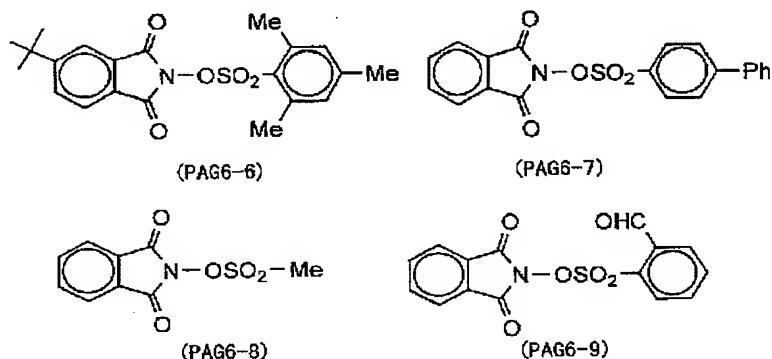
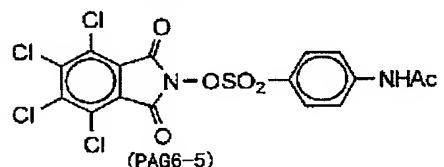
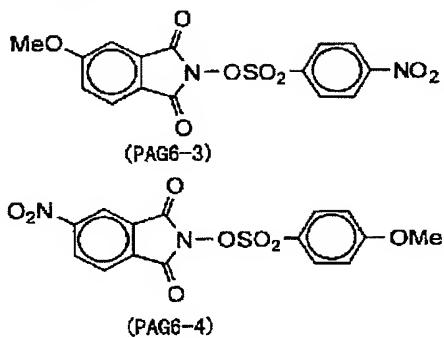
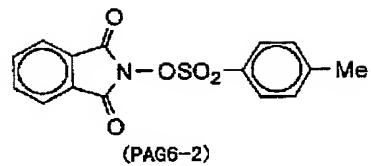
れるが、これらに限定されるものではない。
【0028】

(6)



* 【化4】

*

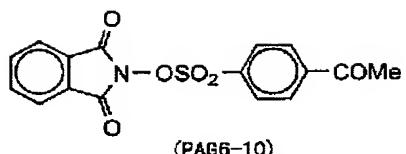


【0029】

【化5】

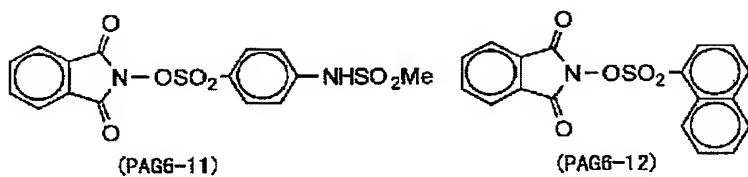
(7)

11



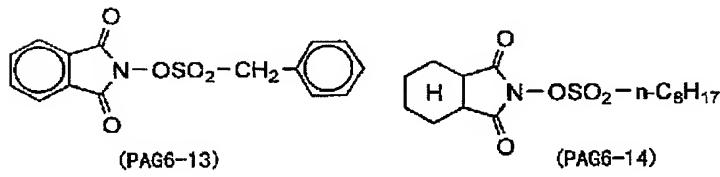
(PAG6-10)

12



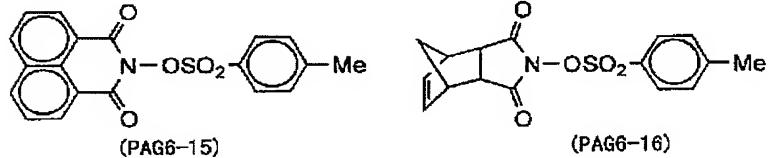
(PAG6-11)

(PAG6-12)



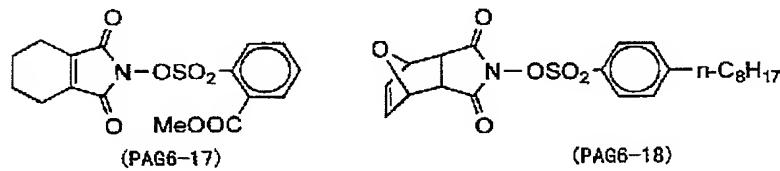
(PAG6-13)

(PAG6-14)



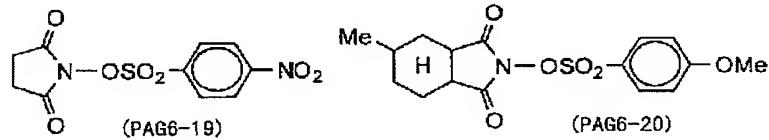
(PAG6-15)

(PAG6-16)



(PAG6-17)

(PAG6-18)

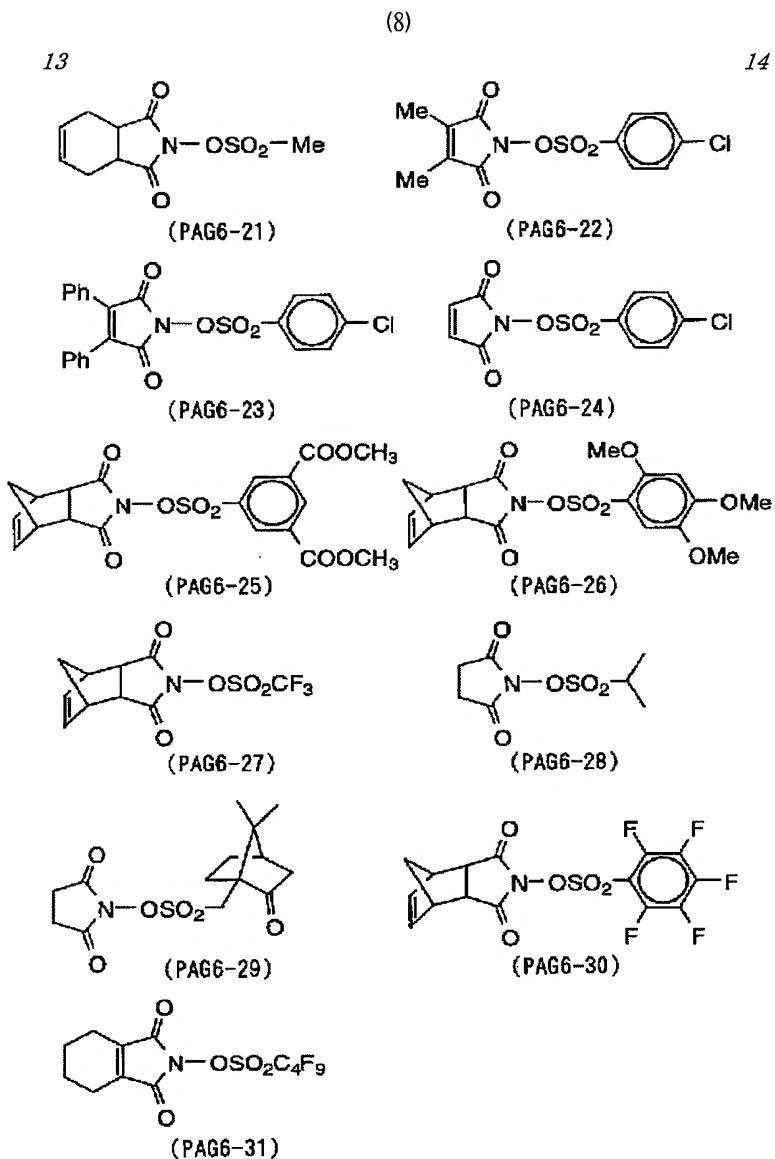


(PAG6-19)

(PAG6-20)

【0030】

【化6】



【0031】(a 2) スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩

成分(a 2)は、電子線またはX線の照射により酸を発生する化合物で、スルホニウムスルホン酸塩、ヨードニウムスルホン酸塩の群から選択されるオニウムスルホン酸塩である。

【0032】成分(a 2)としては、後述の式(PAG3)又は(PAG4)で表される化合物が挙げられる。より好ましくは、上記一般式(I)～(III)で表される化合物である。

【0033】成分(a 2)を表す上記一般式(I)～(III)において、R₁～R₃₈の直鎖状、分岐状アルキル基としては、置換基を有してもよい、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルキル基としては、置換基を有してもよい、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリ基のような炭素数3～8個のものが挙げられる。

【0034】R₁～R₃₇の直鎖状、分岐状アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基のような炭素数1～4個のものが挙げられる。環状アルコキシ基としては、シクロペンチルオキシ基、例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシリオキシ基が挙げられる。

【0035】R₁～R₃₇のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子を挙げることができる。R₃₈のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、メトキシフェニル基、ナフチル基のような置換基を有してもよい炭素数6～14個のものが挙げられる。

【0036】これらの置換基として好ましくは、炭素数1～4個のアルコキシ基、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、沃素原子)、炭素数6～10個のアリール基、炭素数2～6個のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アルコキカルボニル基、ニト

(9)

15

口基等が挙げられる。

【0037】また、R₁～R₁₅、R₁₆～R₂₇、R₂₈～R₃₇のうち、2つ以上が結合して形成する、単結合、炭素、酸素、イオウ、及び窒素から選択される1種又は2種以上を含む環としては、例えば、フラン環、ジヒドロフラン環、ピラン環、トリヒドロピラン環、チオフェン環、ピロール環等を挙げることができる。

【0038】一般式(I)～(III)において、X⁻は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐、環状アルキルスルホン酸アニオン、置換基を有していてもよいアリールスルホン酸アニオン、樟脑スルホン酸アニオンを示し、好ましくはフッ素原子を有する上記アニオンを示す。

【0039】これらの置換基として好ましくは、分岐状あるいは環状になってもよいアルキル基、分基状あるいは環状になってもよいアルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルホニルアミノ基、アリール基、アラルキル基、アルコキカルボニル基、ニトロ基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基等が挙げられる。

【0040】フッ素原子を有するアニオンとしては、少なくとも1個のフッ素原子

少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になってもよいアルキル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換された、分岐状あるいは環状になってもよいアルコキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアシロキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニル基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルオキシ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたスルホニルアミノ基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアリール基、少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアラルキル基、及び少なくとも1個のフッ素原子で置換されたアルコキカルボニル基から選択された少なくとも1種を有する、ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、又は、アントラセンスルホン酸のアニオン等が挙げられる。

【0041】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルキル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはフロロメチル基、ジフロロメチル基、トリフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、2, 2, 2-トリフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基、ヘプタフロロイソプロピル基、ペーフロロブチル基、ペーフロロオクチル基、ペーフロロドデシル基、ペーフロロシクロヘキシル基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のペーフロロアルキル基が好ましい。

【0042】上記直鎖状、分岐状あるいは環状アルコキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的

16

にはトリフロロメトキシ基、ペンタフロロエトキシ基、ヘプタフロロイソプロピルオキシ基、ペーフロロブトキシ基、ペーフロロオクチルオキシ基、ペーフロロドデシルオキシ基、ペーフロロシクロヘキシルオキシ基等を挙げができる。なかでも、全てフッ素で置換された炭素数1～4のペーフロロアルコキシ基が好ましい。

【0043】上記アシル基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセチル基、フロロアセチル基、ペンタフロロプロピオニル基、ペンタフロロベンゾイル基等を挙げができる。

【0044】上記アシロキシ基としては、炭素数が2～12であって、1～23個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはトリフロロアセトキシ基、フロロアセトキシ基、ペンタフロロプロピオニルオキシ基、ペンタフロロベンゾイルオキシ基等を挙げができる。

【0045】上記アルキルまたはアリールスルホニル基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフ

20 ッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニル基、ペンタフロロエタンスルホニル基、ペーフロロブタンスルホニル基、ペーフロロオクタンスルホニル基、ペンタフロロベンゼンスルホニル基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニル基等を挙げができる。

【0046】上記アルキルまたはアリールスルホニルオキシ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニルオキシ、ペーフロロブタンスルホニルオキシ基、4-トリフロロメチルベンゼンスルホニルオキシ基等を挙げができる。

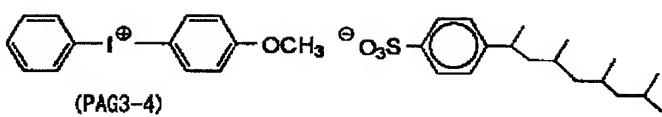
【0047】上記アルキルまたはアリールスルホニアミノ基としては、炭素数が1～12であって、1～25個のフッ素原子を含有するものが好ましい。具体的にはトリフロロメタンスルホニアミノ基、ペーフロロブタンスルホニアミノ基、ペーフロロオクタンスルホニアミノ基、ペンタフロロベンゼンスルホニアミノ基等を挙げができる。

【0048】上記アリール基としては、炭素数が6～14であって、1～9個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニル基、4-トリフロロメチルフェニル基、ヘプタフロロナフチル基、ノナフロロアントラニル基、4-フロロフェニル基、2, 4-ジフロロフェニル基等を挙げができる。

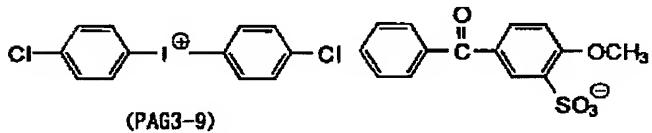
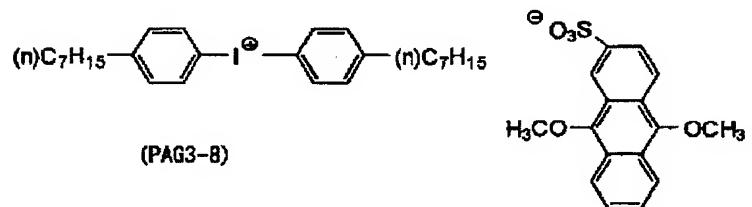
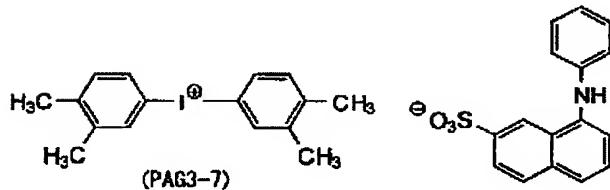
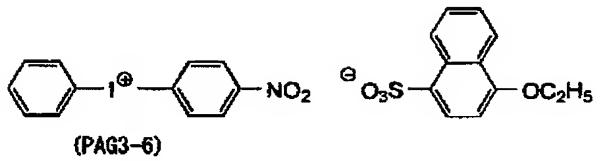
【0049】上記アラルキル基としては、炭素数が7～10であって、1～15個のフッ素原子で置換されているものが好ましい。具体的にはペンタフロロフェニルメチル基、ペンタフロロフェニルエチル基、ペーフロロベンジル基、ペーフロロフェネチル基等を挙げができる。

(11)

19



20

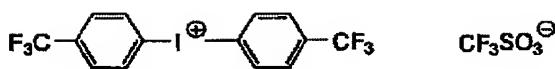


【0061】

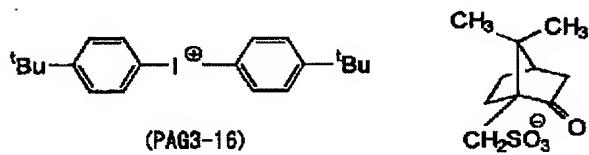
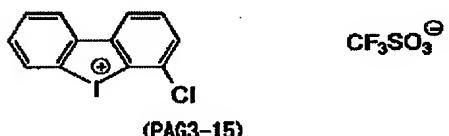
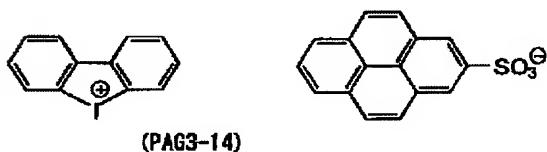
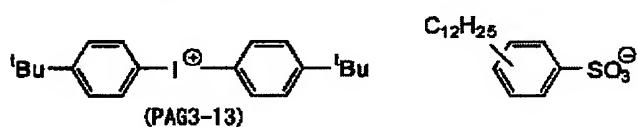
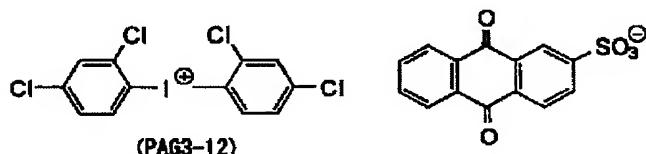
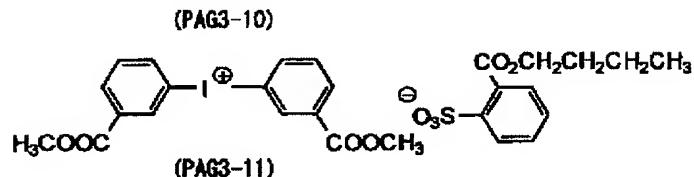
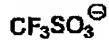
【化10】

(12)

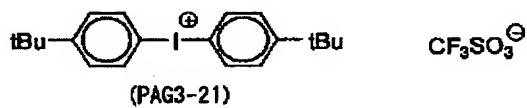
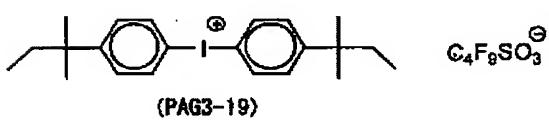
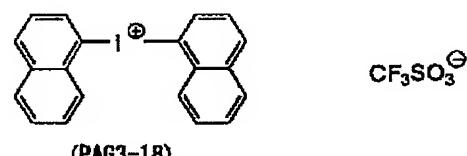
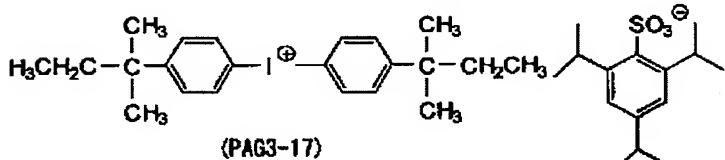
21



22



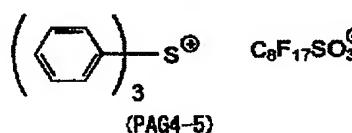
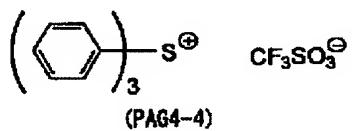
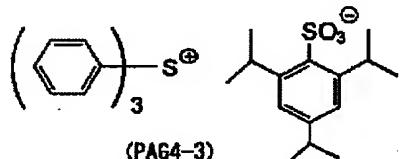
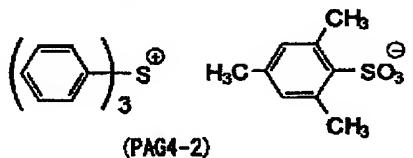
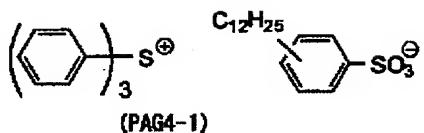
【化11】



[0062]

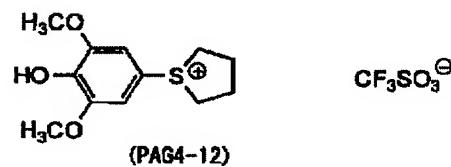
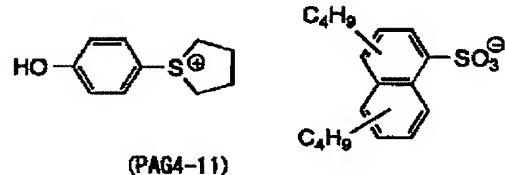
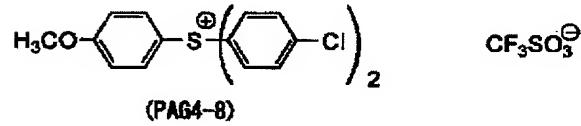
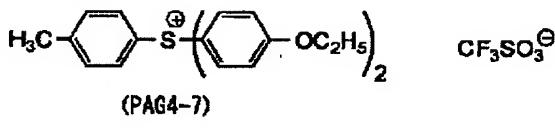
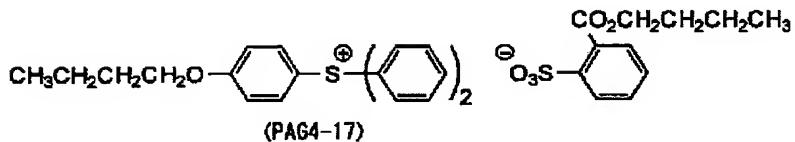
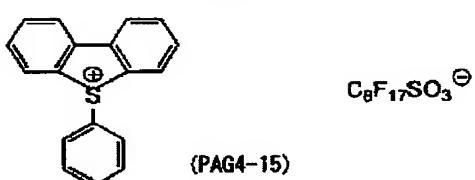
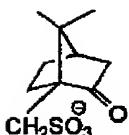
(13)

23

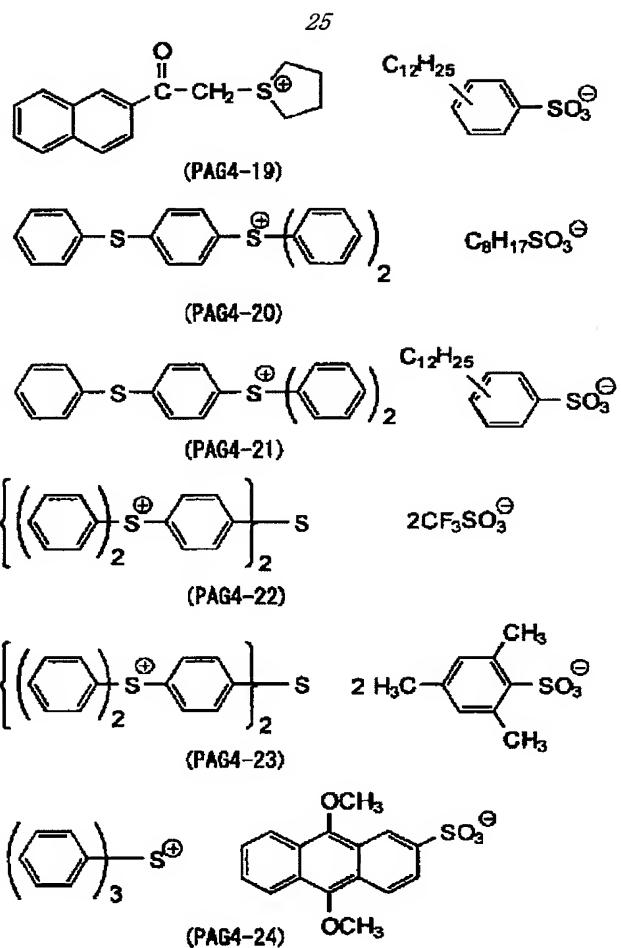
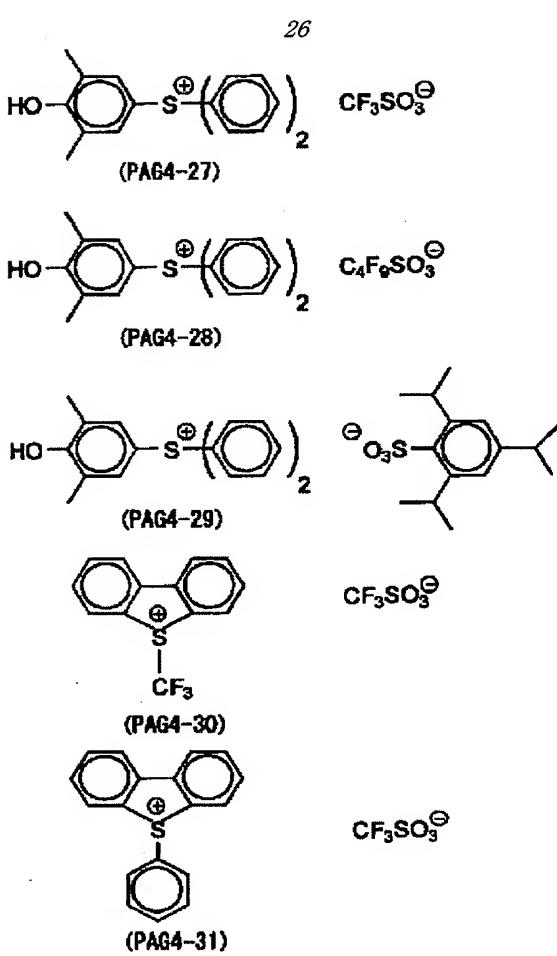
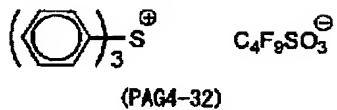
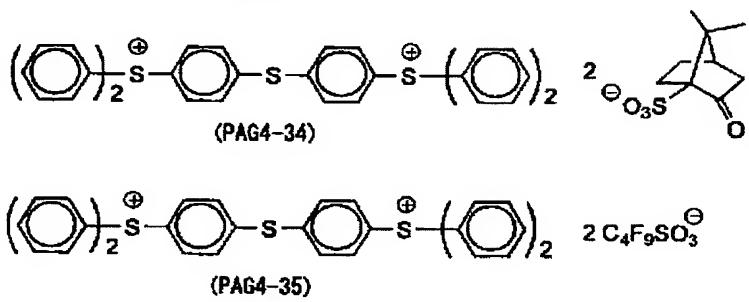
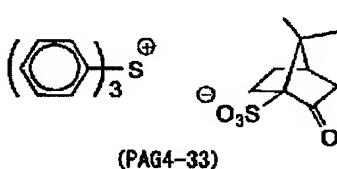
【0063】
【化12】

(13)

24

【0064】
【化13】【0065】
【化14】【0066】
【化15】

(14)

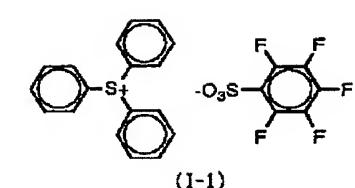
【0067】
【化16】【0068】
【化17】

【0069】一般式(I)で表される成分(a2)として好ましくは、以下の化合物が挙げられる。

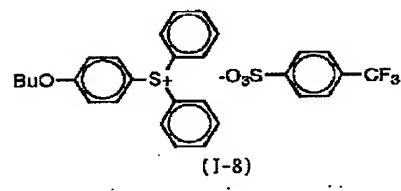
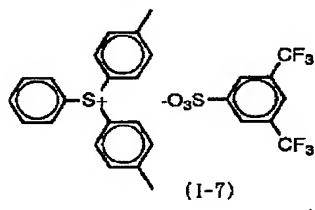
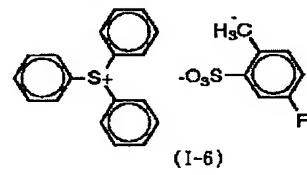
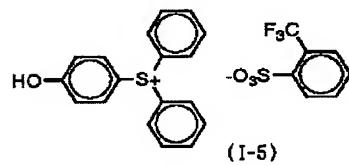
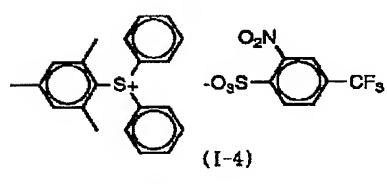
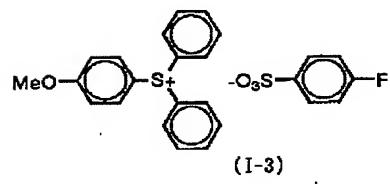
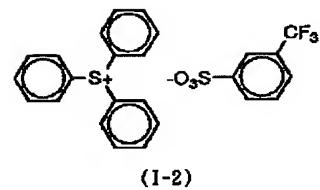
【0070】
【化18】

(15)

27

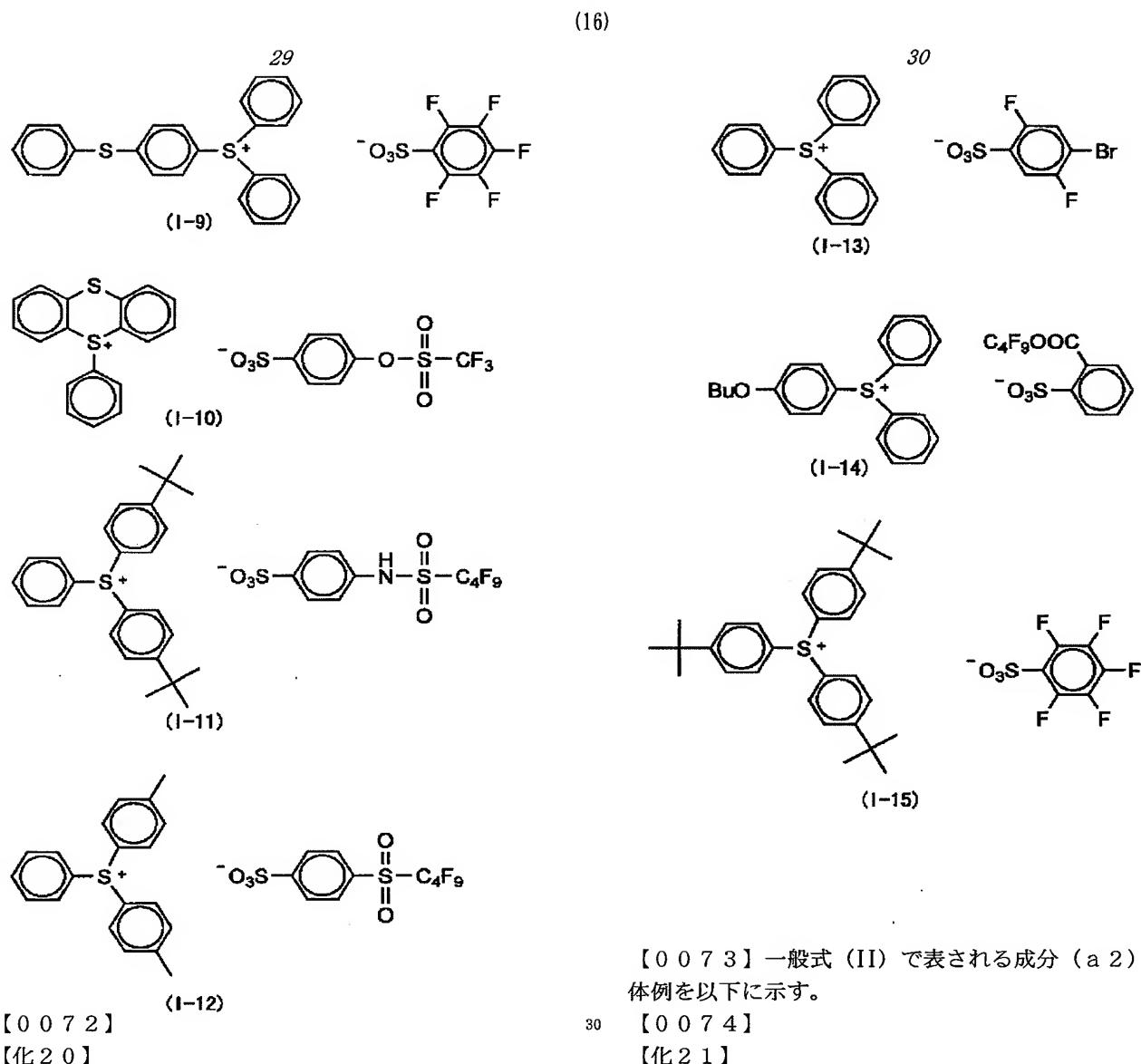


28



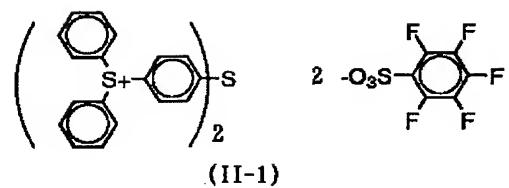
【0071】

【化19】

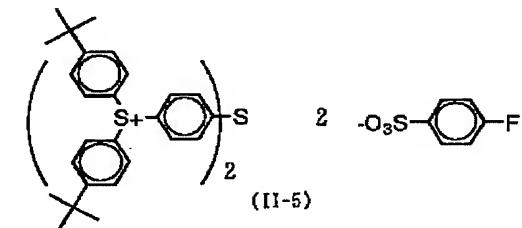
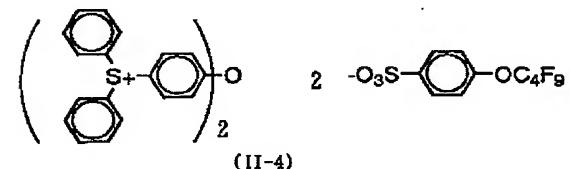
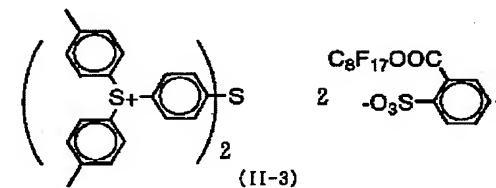
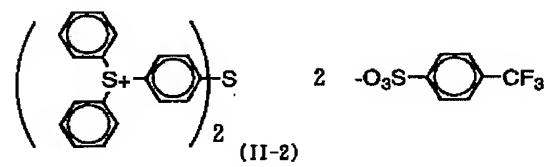
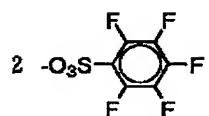


(17)

31



32

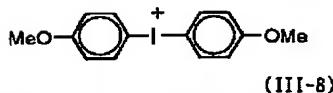
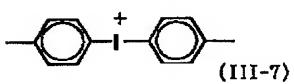
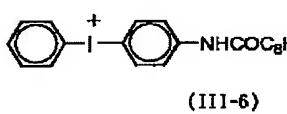
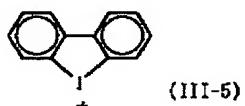
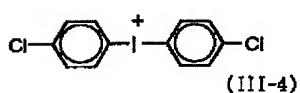
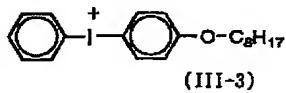
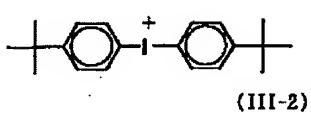
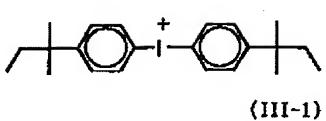


【0075】一般式 (III) で表される成分 (a 2) の
具体例を以下に示す。

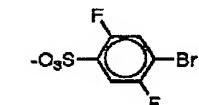
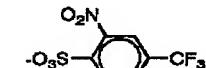
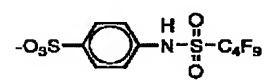
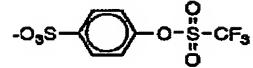
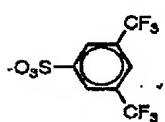
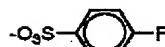
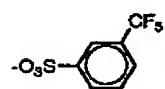
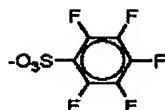
【0076】
【化22】

(18)

33



34



【0077】成分(a1)と成分(a2)の含有比率((a1):(a2))は、通常95:5~5:95、好ましくは90:10~10:90、更に好ましくは80:20~20:80である。

【0078】成分(a)の含量は、本発明の電子線またはX線レジスト組成物全組成物の固形分に対し、通常0.1~20重量%、好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0079】(a1)の化合物はN-ヒドロキシミドと対応するスルホン酸クロリドを適当な溶剤中、塩基性条件下で反応させることによって合成できる。一般式(I)、(II)の化合物は、例えばアリールマグネシウムブロミド等のアリールグリニャール試薬と、置換又は無置換のフェニルスルホキシドとを反応させ、得られたトリアリールスルホニウムハライドを対応するスルホン酸と塩交換する方法、置換あるいは無置換のフェニルスルホキシドと対応する芳香族化合物とをメタンスルホ酸/五酸化二リンあるいは塩化アルミニウム等の酸触媒を用いて縮合、塩交換する方法、又はジアリールヨードニウム塩とジアリールスルフィドを酢酸銅等の触媒を用いて縮合、塩交換する方法等によって合成することができる。

30

40

【0080】式(III)の化合物は過ヨウ素酸塩を用いて芳香族化合物を反応させることにより合成することができる。また、塩交換に用いるスルホン酸あるいはスルホン酸塩は、市販のスルホン酸クロリドを加水分解する方法、芳香族化合物とクロロスルホン酸とを反応する方法、芳香族化合物とスルファミン酸とを反応する方法等によって得ることができる。

【0081】以下具体的に、一般式(I)~(III)の具体的化合物の合成方法を以下に示す。

(ペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の合成) ペンタフロロベンゼンスルホニルクロリド25gを氷冷下メタノール100mLに溶解させ、これに2.5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液100gをゆっくり加えた。室温で3時間攪拌するとペンタフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液が得られた。この溶液をスルホニウム塩、ヨードニウム塩との塩交換に用いた。

【0082】(トリフェニルスルホニウムペンタフロロベンセンスルホネートの合成:具体例(I-1)の合成) ジフェニルスルホキシド50.9gをベンゼン800mLに溶解させ、これに塩化アルミニウム200gを加え、24時間還流した。反応液を水2Lにゆっくりと注

50

(19)

35

ぎ、これに濃塩酸400m1を加えて70℃で10分加熱した。この水溶液を酢酸エチル500m1で洗浄し、ろ過した後にヨウ化アンモニウム200gを水400m1に溶解したものを加えた。析出した粉体をろ取、水洗した後酢酸エチルで洗浄、乾燥するとトリフェニルスルホニウムヨージドが70g得られた。トリフェニルスルホニウムヨージド30.5gをメタノール1000m1に溶解させ、この溶液に酸化銀19.1gを加え、室温で4時間攪拌した。溶液をろ過し、これに過剰量の上記で合成したペントフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えた。反応液を濃縮し、これをジクロロメタン500m1に溶解し、この溶液を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した。有機相を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、濃縮するとトリフェニルスルホニウムペントフロロベンゼンスルホネートが得られた。

【0083】(トリアリールスルホニウムペントフロロベンゼンスルホネートの合成:具体例(I-9)と(II-1)との混合物の合成)トリアリールスルホニウムクロリド50g(Fluka製、トリフェニルスルホニウムクロリド50%水溶液)を水500m1に溶解させこれに過剰量のペントフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液を加えると油状物質が析出してきた。上澄みをデカントで除き、得られた油状物質を水洗、乾燥するとトリアリールスルホニウムペントフロロベンゼンスルホネート(具体例(I-9)、(II-1)を主成分とする)が得られた。

【0084】(ジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペントフロロベンゼンスルホネートの合成:具体例(III-1)の合成) t-アミルベンゼン60g、ヨウ素酸カリウム39.5g、無水酢酸81g、ジクロロメタン170m1を混合し、これに氷冷下濃硫酸66.8gをゆっくり滴下した。氷冷下2時間攪拌した後、室温で10時間攪拌した。反応液に氷冷下、水500m1を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を炭酸水素ナトリウム、水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウム硫酸塩が得られた。この硫酸塩を、過剰量のペントフロロベンゼンスルホン酸テトラメチルアンモニウム塩の溶液に加えた。この溶液に水500m1を加え、これをジクロロメタンで抽出、有機相を5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、及び水で洗浄した後濃縮するとジ(4-t-アミルフェニル)ヨードニウムペントフロロベンゼンスルホネートが得られた。その他の化合物についても同様の方法を用いることで合成できる。

【0085】成分(a1)及び(a2)以外の併用しうる酸発生化合物

本発明においては、成分(a1)及び(a2)以外に、電子線またはX線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。

36

【0086】本発明の成分(a)と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(a)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。

【0087】そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている電子線またはX線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0088】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、オーニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0089】また、これらの電子線またはX線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

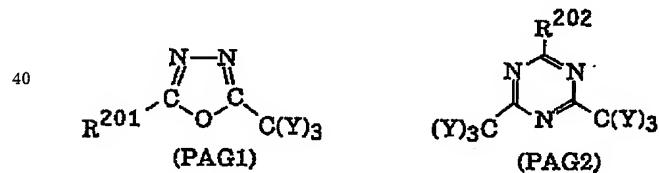
【0090】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0091】上記併用可能な電子線またはX線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0092】

【化23】



【0093】式中、R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、-C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

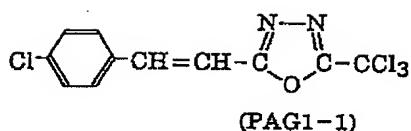
【0094】

(20)

38

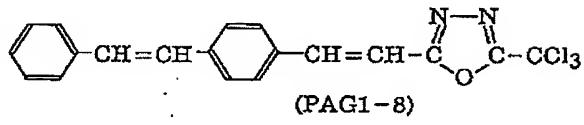
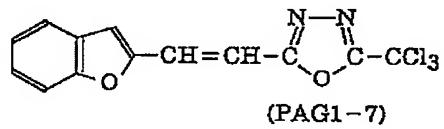
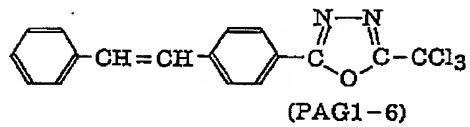
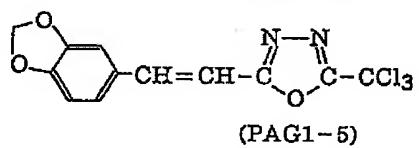
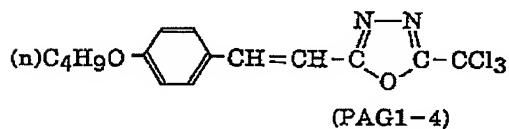
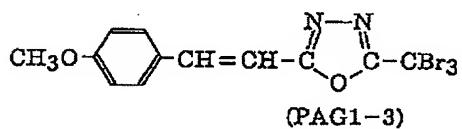
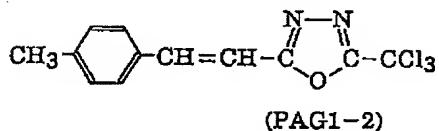
【化24】

37



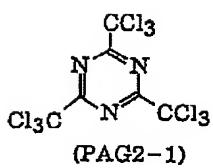
【0095】

【化25】

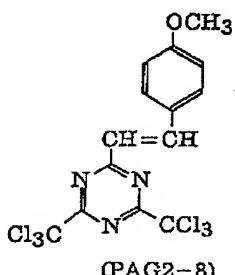
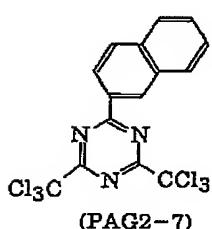
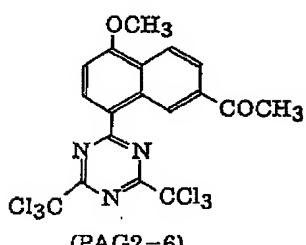
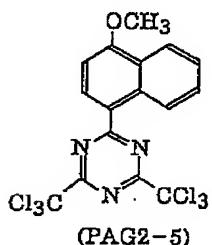
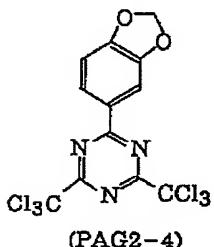
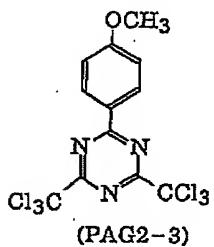
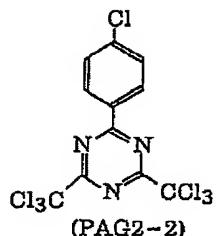


(21)

39

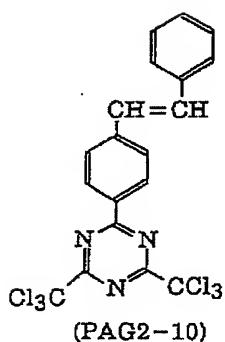
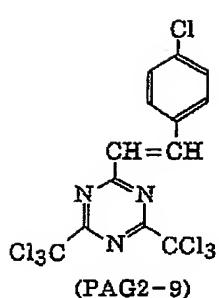


40



【0096】

【化26】

 $\text{Ar}^3-\text{SO}_2-\text{SO}_2-\text{Ar}^4$

(PAG5)

【0099】式中、 Ar^3 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

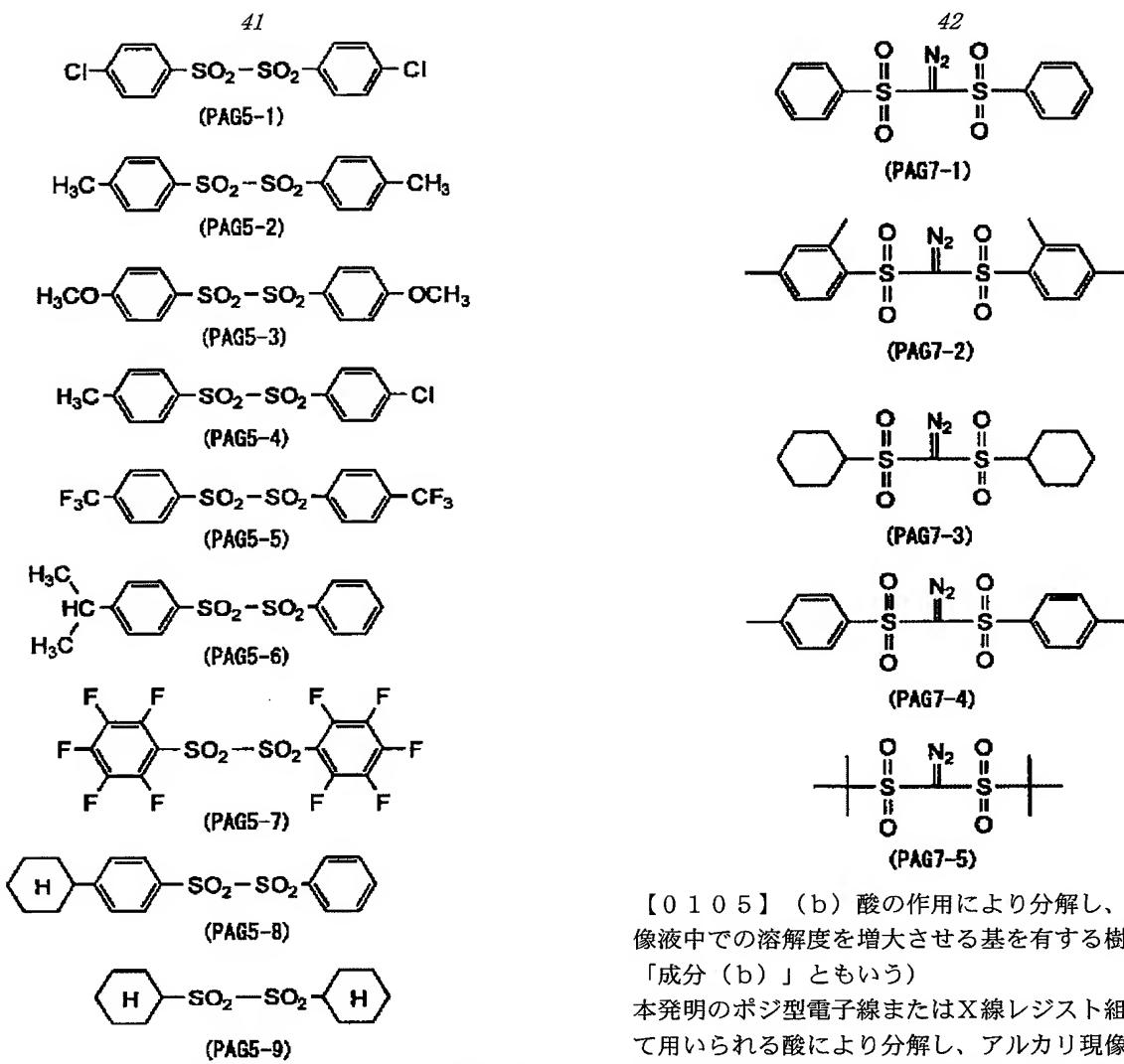
【0100】
【化28】

【0097】(2) 下記一般式 (PAG5) で表されるジスルホン誘導体。

【0098】

【化27】

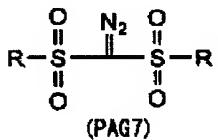
(22)



【0101】(3) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0102】

【化29】



【0103】ここで R は、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0104】

【化30】

【0105】(b) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂（以下、「成分 (b)」ともいう）

本発明のポジ型電子線または X 線レジスト組成物において用いられる酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基を有する樹脂（成分 (b)）としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0106】酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-\text{COOA}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COOA}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す (R^0 、 R^{01} ~ R^{06} 、及び Ar は後述のものと同義)。

【0107】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第 3 級のアルキルエーテル基、第 3 級のアルキルエステル基、第 3 級のアルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第 3 級アルキルエステル基、第 3 級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

(23)

43

【0108】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^{\theta}-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げができる。

【0109】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド (TMAH) で測定 (23°C) して 170 A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは 330 A/秒以上のものである (A はオングストローム)。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、o-, m-, p-ポリ (ヒドロキシスチレン) 及びこれらの共重合体、水素化ポリ (ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ (ヒドロキシスチレン)、ポリ (ヒドロキシスチレン) の一部、O-アルキル化もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。

【0110】本発明に用いられる成分 (b) は、欧州特許 254853 号、特開平 2-25850 号、同 3-223860 号、同 4-251259 号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共に重合して得ることができる。

【0111】本発明に使用される成分 (b) の具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0112】p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキカルボニルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、4-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、p-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒド

44

ロキシスチレン (10%水素添加物) 共重合体、m-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン/m-ヒドロキシスチレン共重合体、o-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン/o-ヒドロキシスチレン共重合体、p-(クミルオキカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4-t-ブトキカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0113】p-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、p-t-ブトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン/スマロニトリル共重合体、t-ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/N-(4-t-ブトキカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体 p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体、スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート共重合体

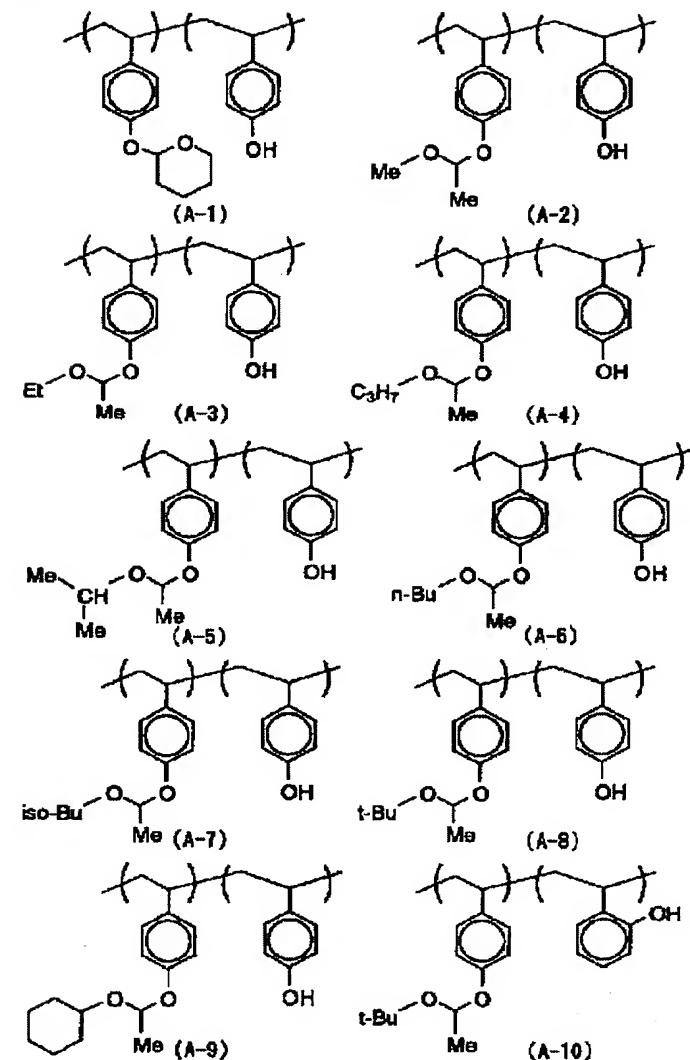
p-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン/p-ヒドロキシスチレン/N-メチルマレイミド共重合体、t-ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-アセトキシスチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキカルボニルオキシ)スチレン共重合体、p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート/p-(t-ブトキカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0114】

【化 31】

(24)

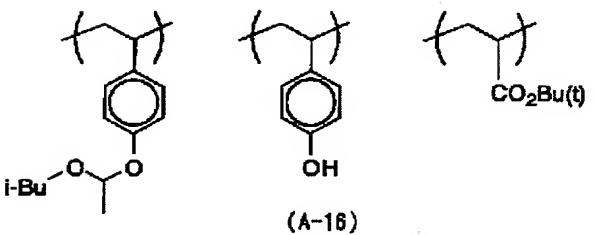
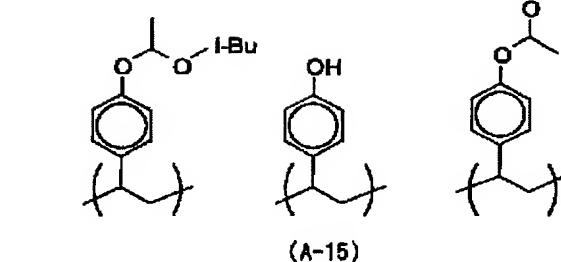
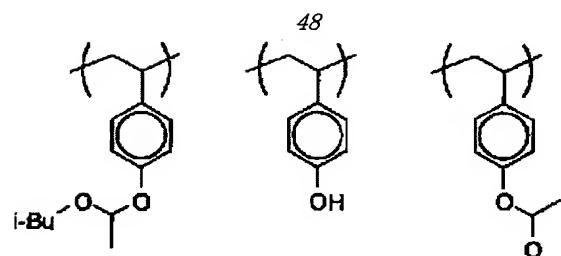
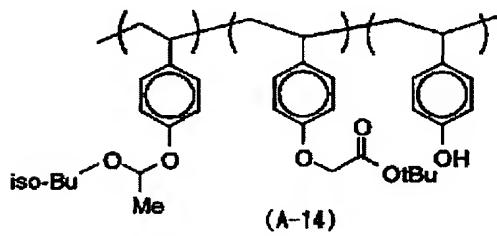
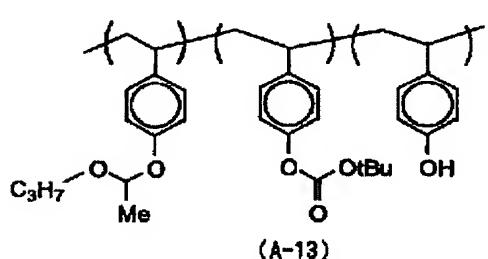
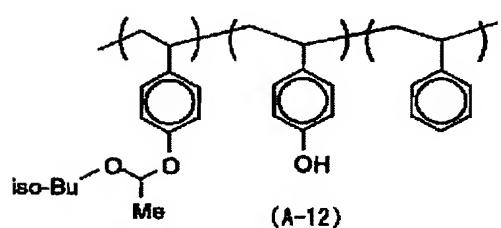
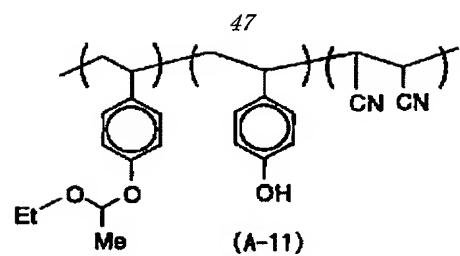
45



46

【0115】
【化32】

(25)



【0116】

【化33】

【0117】

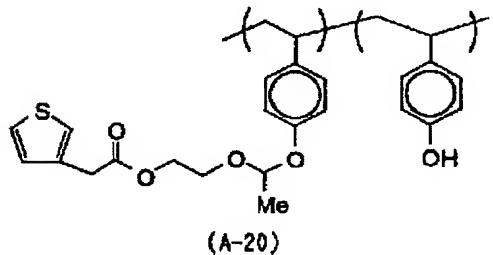
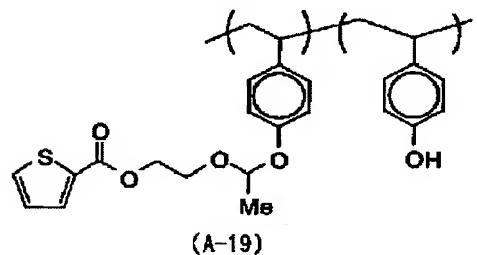
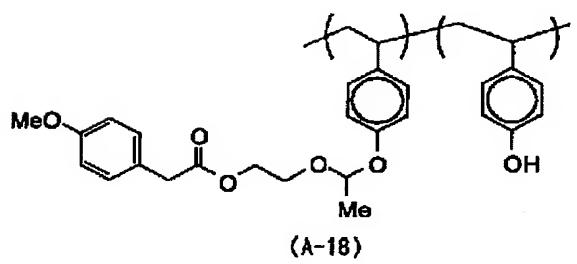
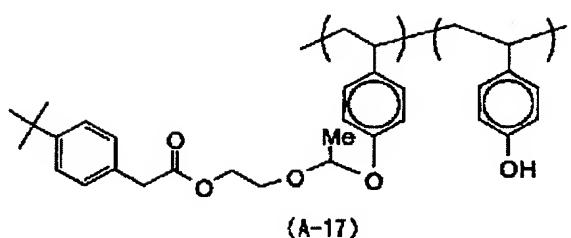
【化34】

(26)

49

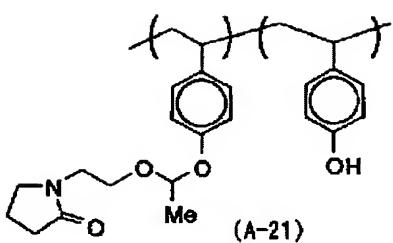
【0118】
【化35】

50

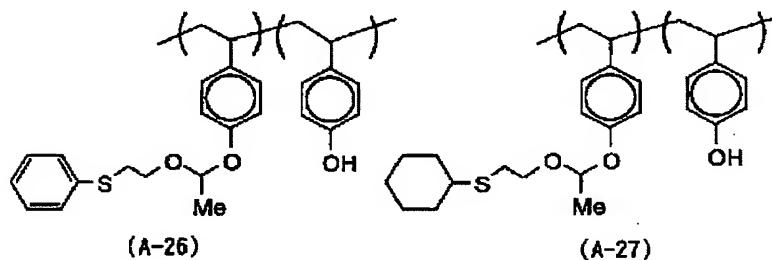
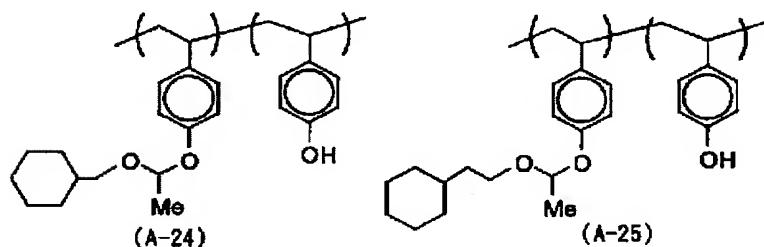
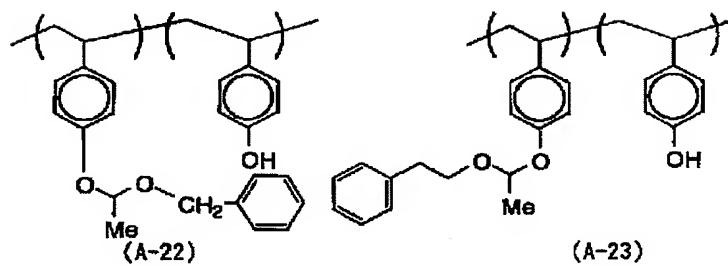


(27)

51



52

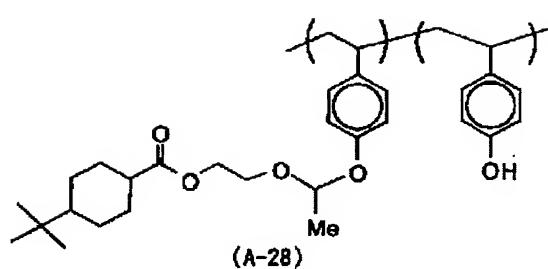


【0119】

【化36】

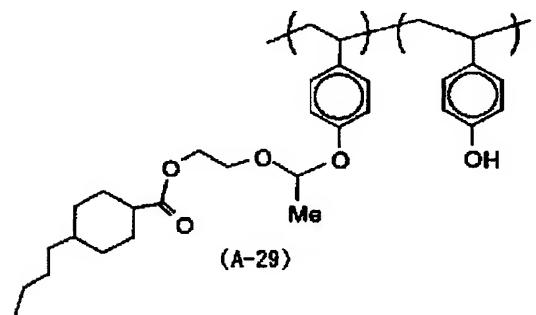
(28)

53

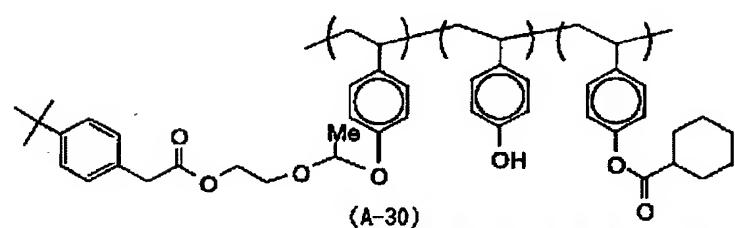


(A-28)

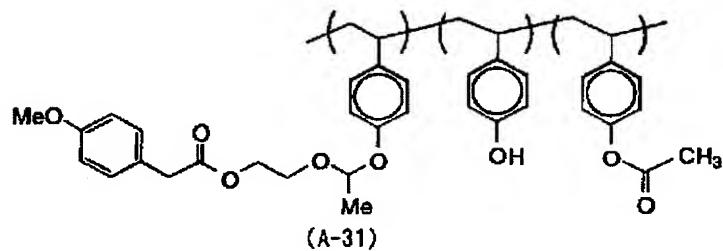
54



(A-29)



(A-30)



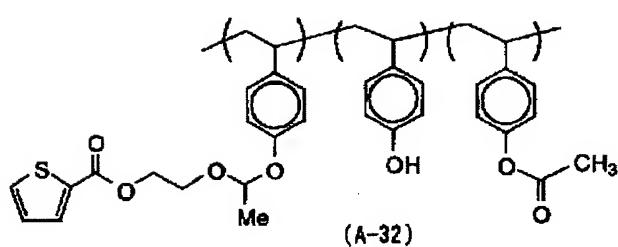
(A-31)

【0120】

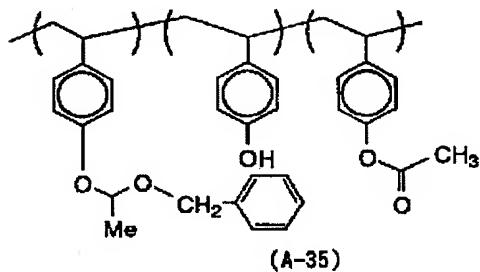
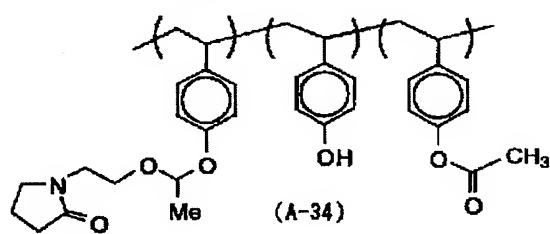
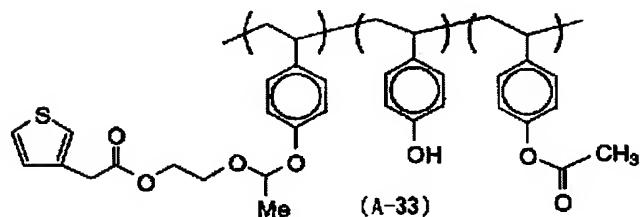
【化37】

(29)

55



56

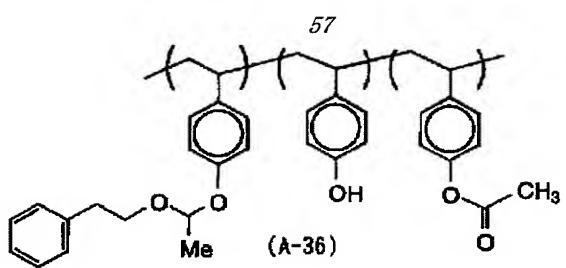


30

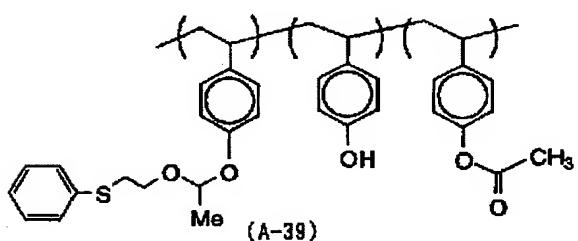
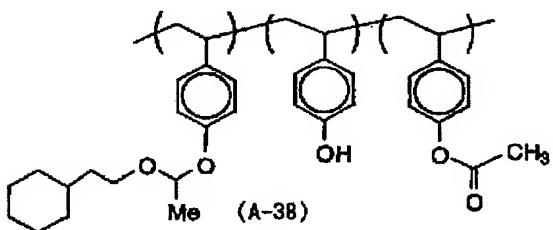
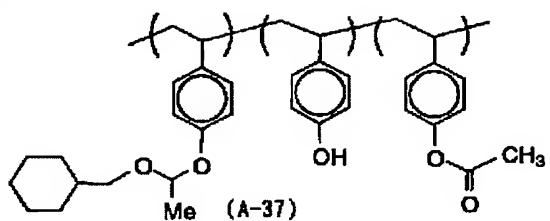
【0121】

【化38】

(30)



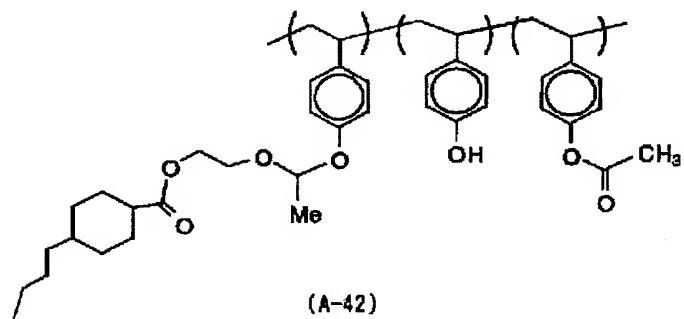
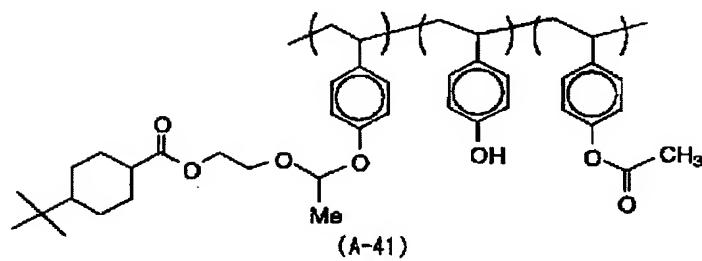
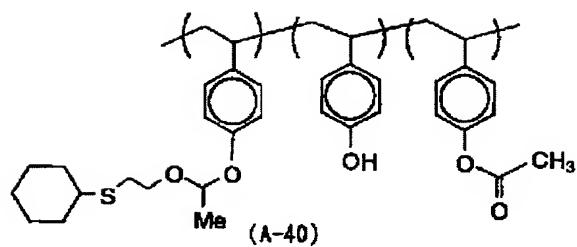
58

【0122】
【化39】

(31)

59

60

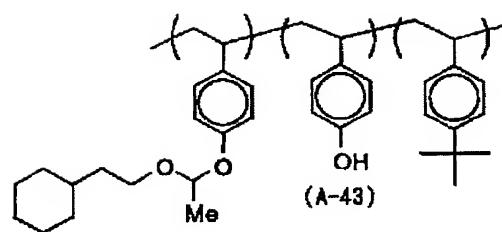


【0123】

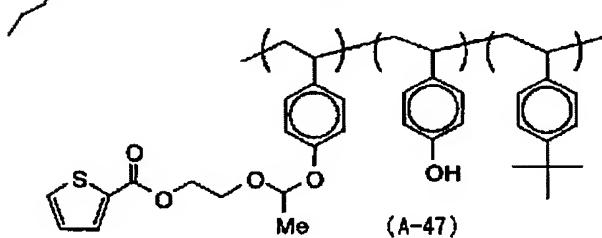
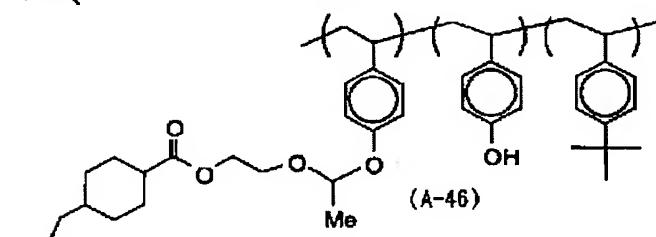
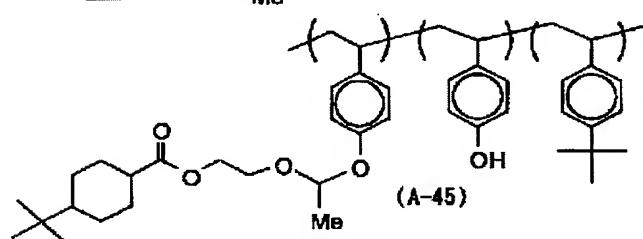
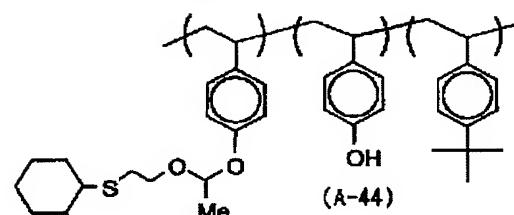
【化40】

(32)

61



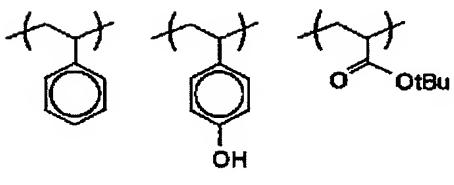
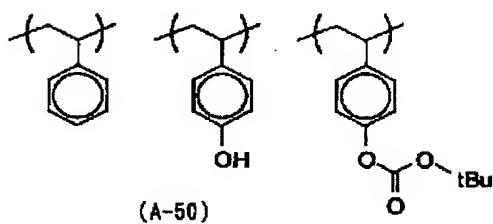
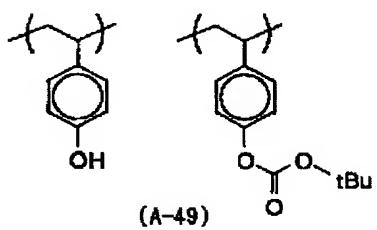
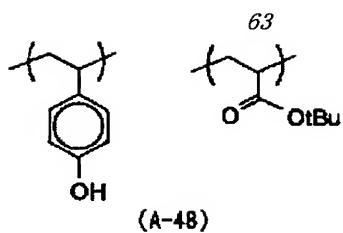
62



【0124】

【化41】

(33)



64

【0125】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはt-ブチル基を表す。

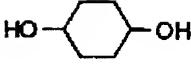
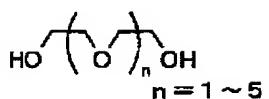
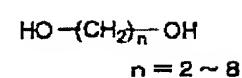
【0126】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましくは0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0127】

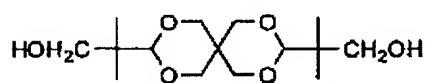
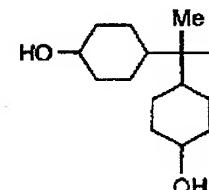
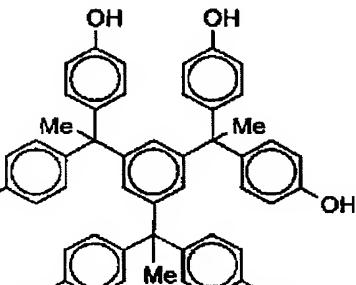
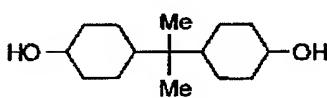
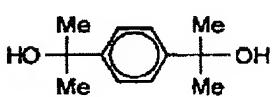
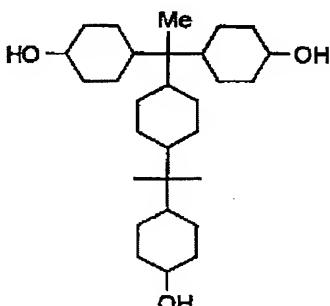
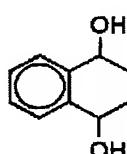
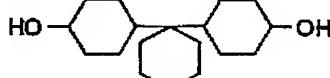
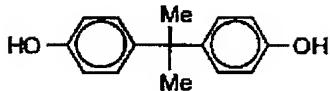
【化42】

(34)

65



66



【0128】酸で分解し得る基の含有率は、樹脂中の酸で分解し得る基の数（B）と酸で分解し得る基で保護されていないアルカリ可溶性基の数（S）をもって、 $B/(B+S)$ で表される。含有率は好ましくは0.01～0.7、より好ましくは0.05～0.50、更に好ましくは0.05～0.40である。 $B/(B+S) > 0.7$ ではPEB後の膜収縮、基板への密着不良やスカムの原因となり好ましくない。一方、 $B/(B+S) < 0.01$ では、パターン側壁に顕著に定在波が残ることがあるので好ましくない。

【0129】成分（b）の重量平均分子量（Mw）は、2,000～200,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未照射部の現像により膜減りが大きく、200,000を越えるとアルカリ可溶性樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。より好ましくは、5,000～100,000の範囲であり、更に好ましくは8,000～50,000の範囲である。また、分子量分布（Mw/Mn）は、好ましくは1.0～4.0、より好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.0～1.6であり、分散度が小さいほど、耐熱性、画像形成性（パターンプロフ

30 アイル、デフォーカスラチチュード等）が良好となる。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【0130】また、成分（b）は、2種類以上組み合わせて使用してもよい。本発明におけるこれら成分の使用量は全組成物の固形分に対し、40～99重量%、好ましくは60～95重量%である。更に、アルカリ溶解性を調節するために、酸で分解し得る基を有さないアルカリ可溶性樹脂を混合してもよい。

【0131】（C）酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解性が増大する分子量3000以下の化合物（（C）成分）

【0132】本発明は、

1. （a）電子線又はX線の照射により酸を発生する化合物

（b）酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を必須成分として含有するポジ型レジスト組成物（以下「第1組成物」ともいう）と、

2. （c）酸の作用により分解し、アルカリ現像液への

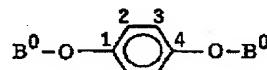
(35)

67

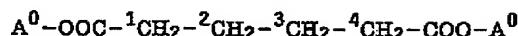
溶解性が増大する分子量3000以下の化合物、及び
(d) アルカリ可溶性樹脂
を必須成分として含有するポジ型レジスト組成物（以下「第2組成物」ともいう）を包含する。以下、単にポジ型レジスト組成物と称する場合は、第1組成物及び第2組成物の両者を含む。

【0133】(C)成分は、第2組成物に必須成分として含有される成分であり、第1組成物には必要に応じて配合される成分である。(C)成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下、好ましくは200~2,000、更に好ましくは300~1,500の低分子量化合物である。この(C)成分は、非照射部のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として機能している。なお、以下の記載において、「酸分解性溶解阻止化合物」は(C)成分と同義である。

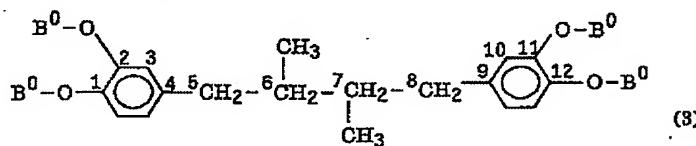
【0134】好ましい(C)成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも8個経由する化合物である。より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、(イ)その構造中に酸で分解し*



(1)



(2)



(3)

該分解性基: $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$

【0137】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

【0138】酸により分解し得る基、即ち $-COO-A^0$ 、 $-O-B^0$ 基を含む基としては、 $-R^0-COO-A^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^01)(R^02)(R^03)$ 、 $-Si(R^01)(R^02)(R^03)$ もしくは $-C(R^04)(R^05)-O-R^06$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す。 R^01 、 R^02 、 R^03 、 R^04 及び R^05 は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^06 はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 R^01 ~ R^03 の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 R^01 ~ R^03 及び R^04 ~ R^06 の内の2つの基

* 得る基を少なくとも2個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも10個、好ましくは少なくとも11個、更に好ましくは少なくとも12個経由する化合物、及び(ロ)酸分解性基を少なくとも3個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも9個、好ましくは少なくとも10個、更に好ましくは少なくとも11個経由する化合物である。また、上記結合原子の上限は、好ましくは50個、より好ましくは30個である。

【0135】酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有する場合においても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れていれば、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

20 【0136】

【化43】

20

【0136】

【化43】

が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-Ar-$ は单環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0139】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トルイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~14個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ

(36)

69

基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0140】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカルボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカルボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0141】(C)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上に示した基、-R⁰-COO-A⁰もしくはB⁰基で結合し、保護した化合物を含む。

【0142】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-15885

(36)

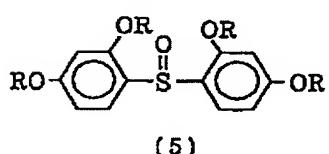
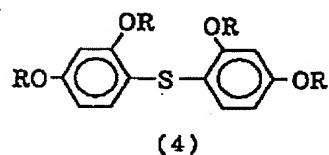
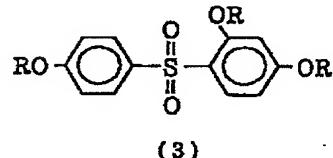
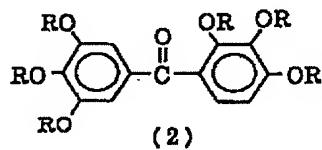
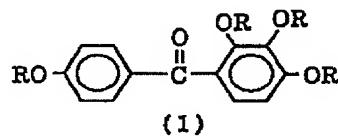
70

5号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0143】本発明において、(C)成分の好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

【0144】

【化44】

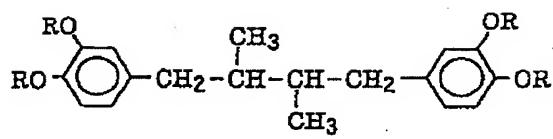


【0145】

【化45】

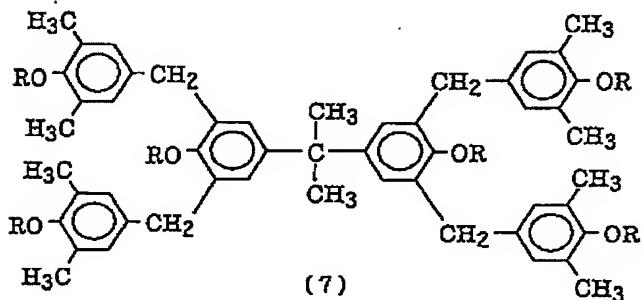
(37)

71

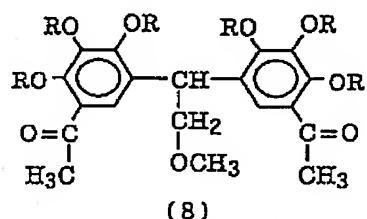


(6)

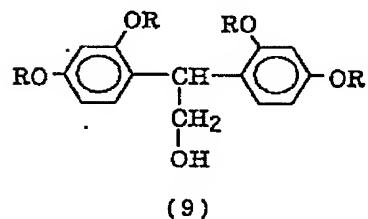
72



(7)



(8)

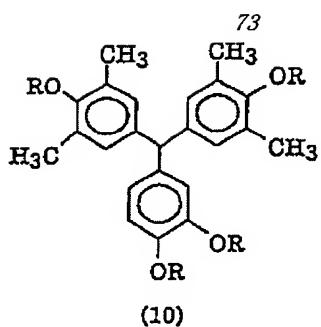


(9)

【0146】

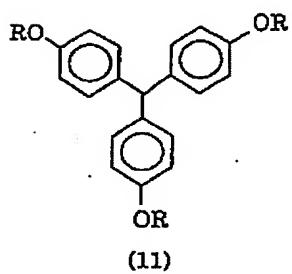
【化46】

(38)

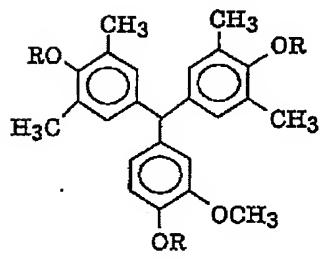


(10)

74

【0147】
【化47】

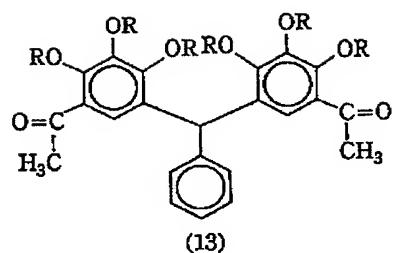
(11)



(12)

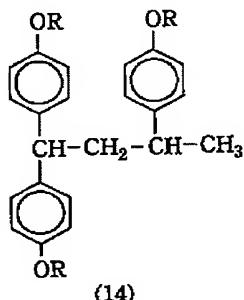
(39)

75

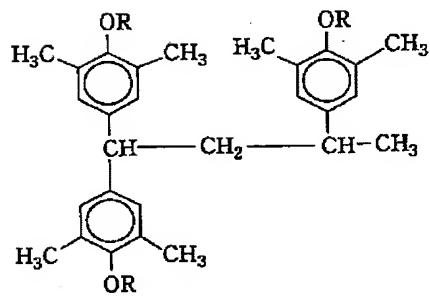


76

(39)



(14)



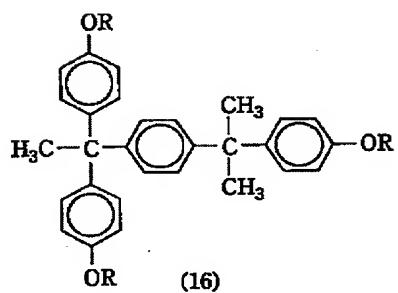
(15)

【0148】

【化48】

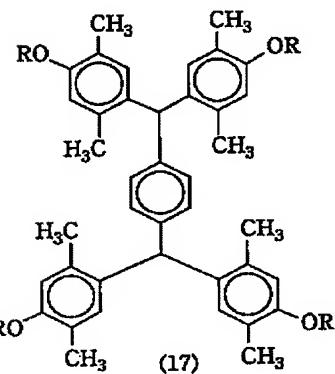
(40)

77

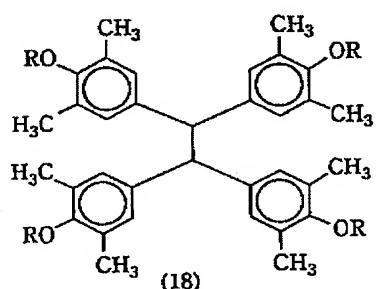


(16)

78



(17)

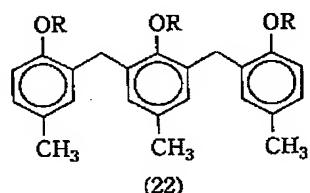
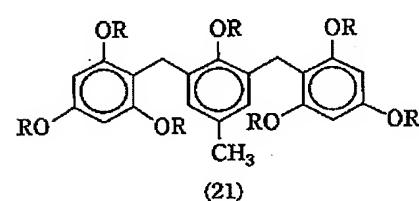
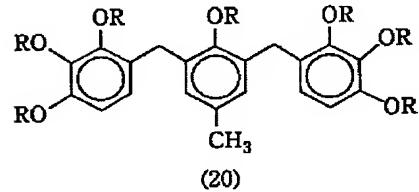
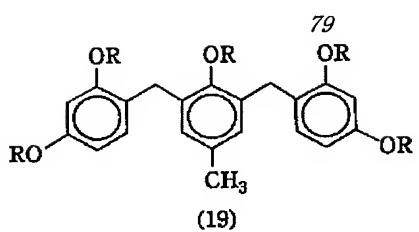


(18)

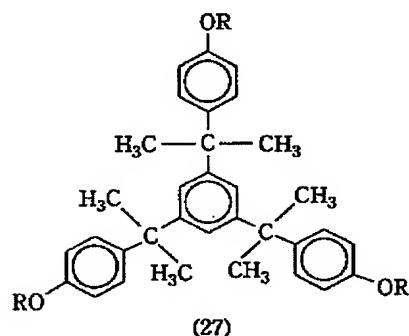
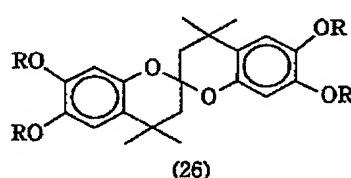
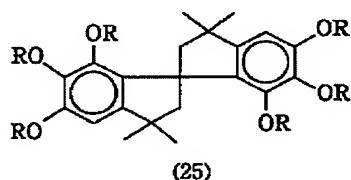
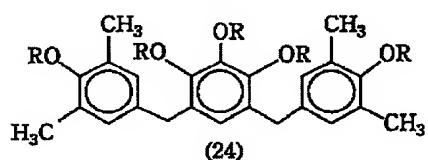
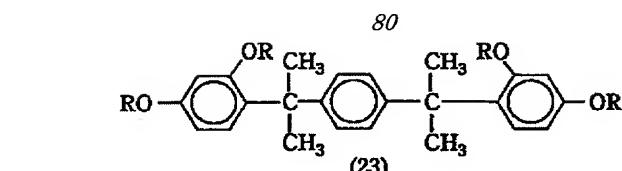
【0149】

【化49】

(41)



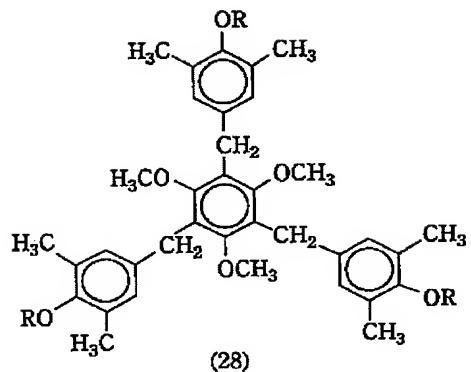
【0150】
【化50】



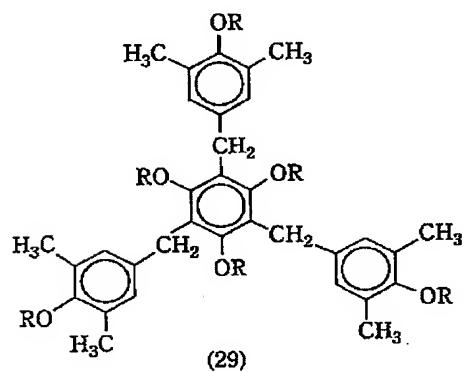
【0151】
【化51】

(42)

81

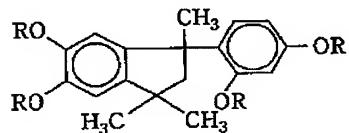


82



(30)

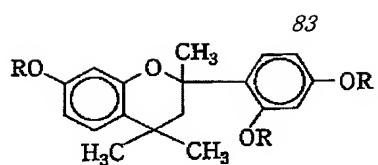
30



【0152】

【化52】

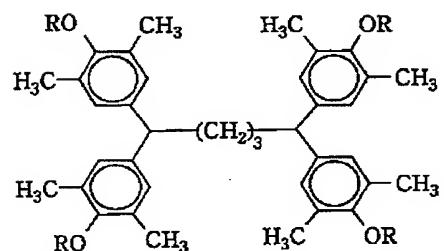
(43)



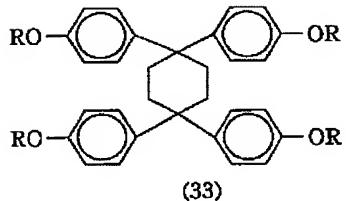
(31)

【0 1 5 3】
【化5 3】

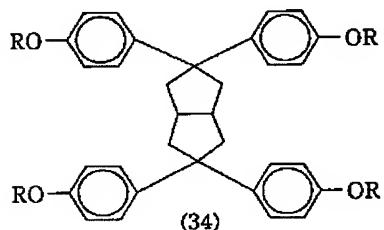
84



(32)



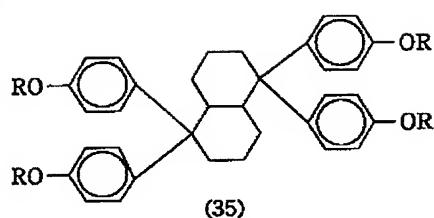
(33)



(34)

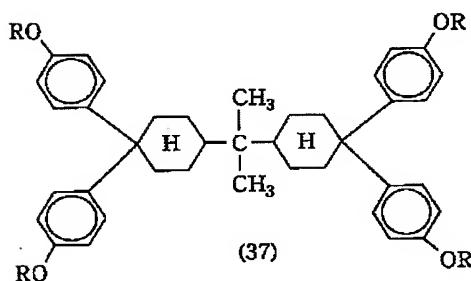
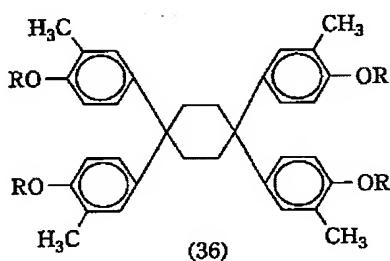
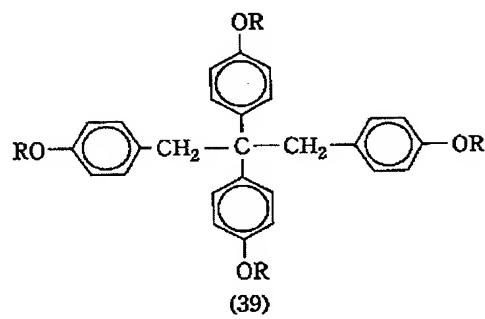
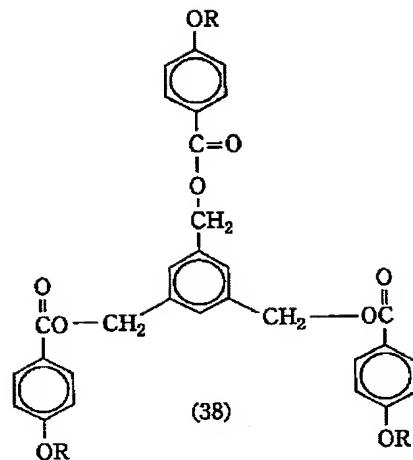
(44)

85



86

(44)

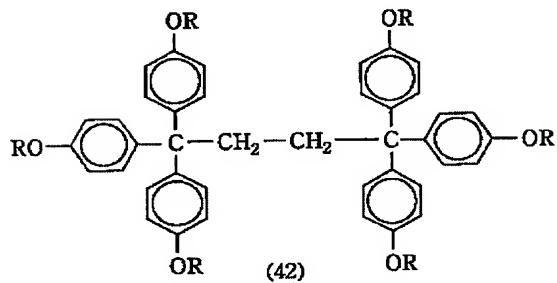
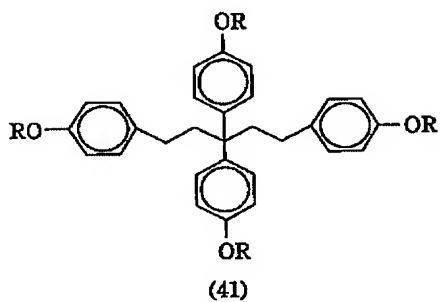
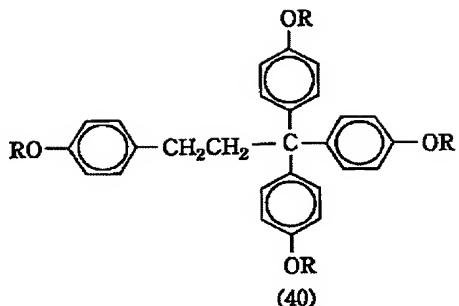
【0154】
【化54】

(45)

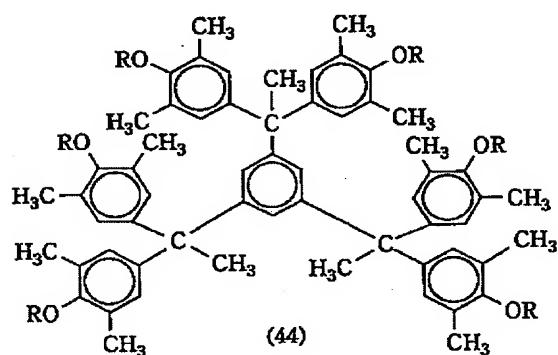
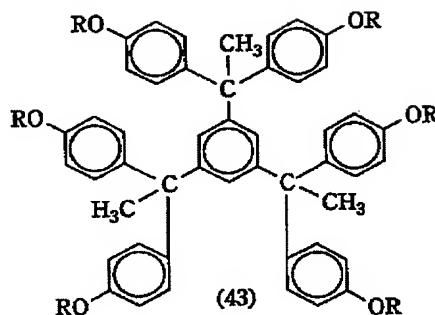
87

88

【化55】

【0156】
【化56】

30



(46)

89

【0157】化合物(1)～(44)中のRは、水素原子。



$$-\text{COO-C}_4\text{H}_9 \text{ t } ,$$

90

* [0 1 5 8]

* [化 5 7]

【0159】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0160】第1組成物の場合、(C)成分の含量は、第1組成物の固形分を基準として、好ましくは3～45重量%、より好ましくは5～30重量%、更に好ましくは10～25重量%である。第2組成物の場合の(C)成分の含量は、上記第1組成物と同様である。

【0161】(d) 水に不要で、アルカリ現像液に可溶な樹脂（以下、「(d) 成分」あるいは「(d) アルカリ可溶性樹脂」ともいう）

本発明の電子線およびX線レジスト組成物において、
(d) 成分として、水に不溶でアルカリ水溶液に可溶な樹脂を用いることができる。

【0162】アルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)で測定(23℃)して20Å/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは200Å/秒以上のものである(Åはオングストローム)。

【0163】本発明に用いられる(d)アルカリ可溶性樹脂としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o/p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部o-アルキル化物(例えば、5~30モル%のo-メチル化物、o-(1-メトキシ)エチル化物、o-(1-エトキシ)エチル化物、o-2-テトラヒドロピラニル化物、o-(t-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはo-アシリル化物(例えば、5~30モル%のo-アセチル化物、o-(t-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0164】特に好ましい(d)アルカリ可溶性樹脂は

10 ノボラック樹脂及び α -ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部 α -アルキル化、もしくは α -アシリ化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類と付加縮合させることにより得られる。

【0165】また、アルカリ溶解性樹脂の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～200000、より好ましくは5000～100000である。

【0166】ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもつて定義される。本発明におけるこれらの(d)アルカリ可溶性樹脂は2種類以上組み合わせて使用してもよい。

(d) アルカリ可溶性樹脂の使用量は、電子線およびX線レジスト組成物の全組成物の固形分に対し、40～97重量%、好ましくは60～90重量%である。

【0167】(e) 酸の作用により上記樹脂と架橋する
30 架橋剤(以下「(e)成分」あるいは「(e)架橋剤」ともいう)

本発明のネガ型電子線およびX線レジスト組成物では、
(d) アルカリ可溶性樹脂、酸発生剤とともに、酸によ
り架橋する架橋剤を使用する。

【0168】(e) 架橋剤は、フェノール誘導体を使用することができる。好ましくは、分子量が1200以下、分子内にベンゼン環を3~5個含み、さらにヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせて2個以上有し、そのヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基を少なくともいずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるフェノール誘導体を挙げることができる。このようなフェノール誘導体を用いることにより、本発明の効果をより顯著にすることができる。ベンゼン環に結合するアルコキシメチル基としては、炭素数6個以下のものが好ましい。具体的にはメトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、i-プロポキシメチル基、n-ブトキシメチル基、i-ブトキシメチル基、sec-ブトキシメチル基、t-ブトキシメチル基が好ましい。さらに、2-メトキシエトキシ基及び、2-メトキシ-1-プロピル基

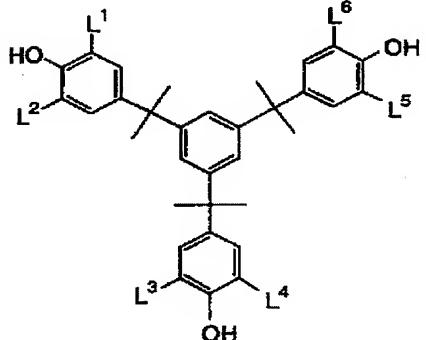
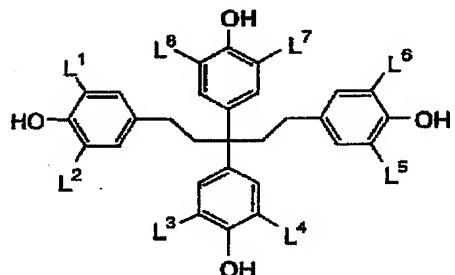
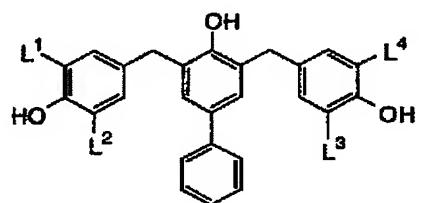
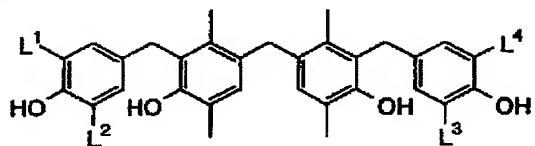
(47)

91

の様に、アルコキシ置換されたアルコキシ基も好ましい。これらのフェノール誘導体の内、特に好ましいものを以下に挙げる。

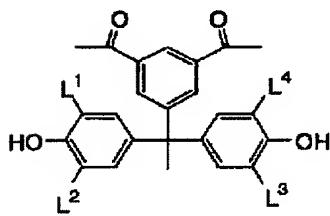
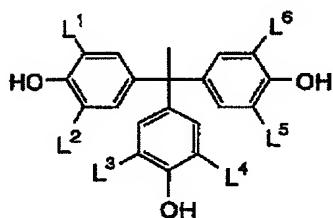
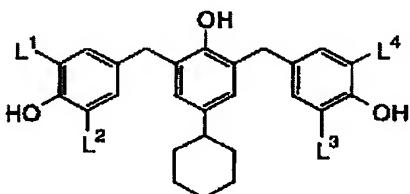
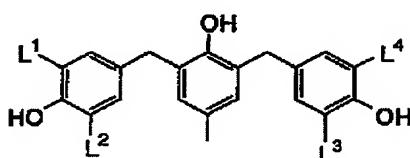
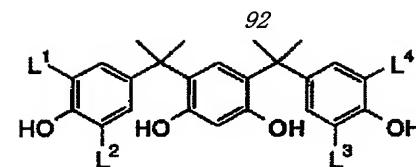
【0169】

【化58】



【0170】

【化59】

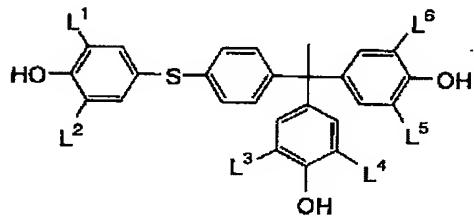
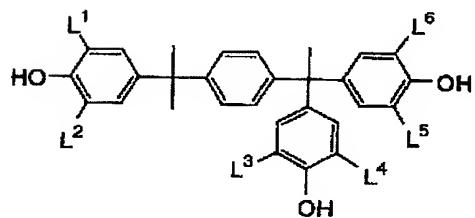
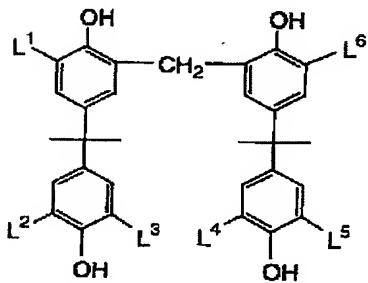
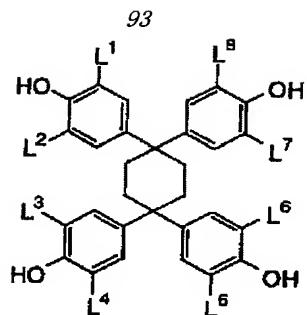


【0171】

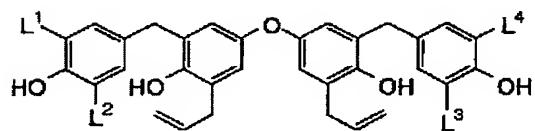
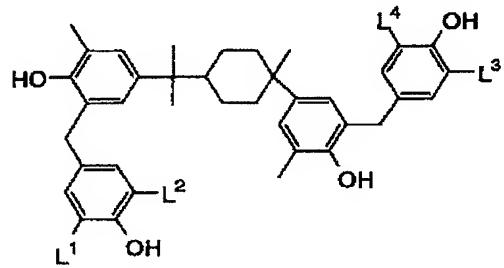
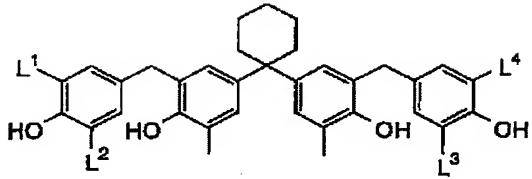
【化60】

(48)

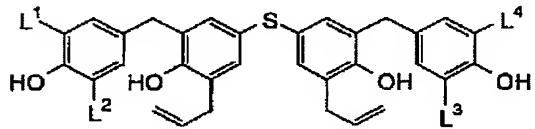
93

【0172】
【化61】

94

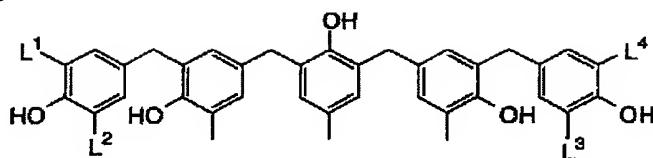


30

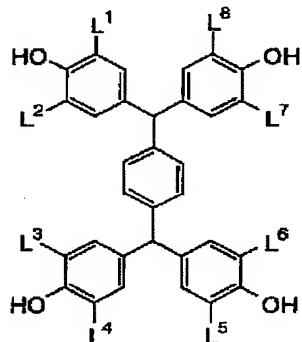
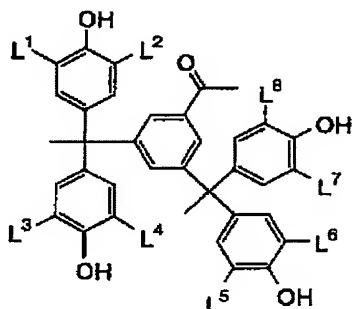
【0173】
【化62】

(49)

95



96



【0174】(式中、L¹～L⁸は、同じであっても異なつていてもよく、ヒドロキシメチル基、メトキシメチル基又はエトキシメチル基を示す。)

【0175】ヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有さないフェノール化合物（上記式においてL¹～L⁸が水素原子である化合物）とホルムアルデヒドを塩基触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を60℃以下で行うことが好ましい。具体的には、特開平6-282067号、特開平7-64285号等に記載されている方法にて合成することができる。

【0176】アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、対応するヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体とアルコールを酸触媒下で反応させることによって得ることができる。この際、樹脂化やゲル化を防ぐために、反応温度を100℃以下で行うことが好ましい。具体的には、欧州特許EP632003A1等に記載されている方法にて合成することができる。このようにして合成されたヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は、保存時の安定性の点で好ましいが、アルコキシメチル基を有するフェノール誘導体は保存時の安定性の観点から特に好ましい。ヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基を合わせ

て2個以上有し、いずれかのベンゼン環に集中させ、あるいは振り分けて結合してなるこのようなフェノール誘導体は、単独で使用してもよく、また2種以上を組み合せてもよい。

【0177】上記フェノール誘導体以外にも、下記の(i)、(ii)の化合物が(e)架橋剤として使用できる。

(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物

(ii) エポキシ化合物

【0178】本発明において、上記の架橋剤としては、フェノール誘導体が好ましい。また上記の架橋剤を、2種以上を組み合わせて使用してもよい。上記の架橋剤を併用する場合のフェノール誘導体と(i)または(ii)の架橋剤の比率は、モル比で100/0～0/100、好ましくは90/10～20/80、更に好ましくは90/10～50/50である。

【0179】(i) N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有する化合物としては、欧州特許公開(以下、「EP-A」と記載する)第0,133,216号、西独特許第3,634,671号、同第3,711,264号に開示された单量体及びオリゴマーメラミン-ホルムア

(50)

97

ルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等に開示されたベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。

【0180】更に好ましい例としては、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル基、N-アルコキシメチル基、若しくはN-アシルオキシメチル基を有するメラミン-ホルムアルデヒド誘導体が挙げられ、中でもN-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0181】(i) エポキシ化合物としては、一つ以上のエポキシ基を含む、モノマー、ダイマー、オリゴマー、ポリマー状のエポキシ化合物を挙げることができる。例えば、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンとの反応生成物、低分子量フェノール-ホルムアルデヒド樹脂とエピクロルヒドリンとの反応生成物等が挙げられる。その他、米国特許第4, 026, 705号公報、英*

(51)

98

* 国特許第1, 539, 192号公報に記載され、使用されているエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0182】(e) 架橋剤は、全レジスト組成物固形分中、3~70重量%、好ましくは5~50重量%の添加量で用いられる。架橋剤の添加量が3重量%未満であると残膜率が低下し、また、70重量%を越えると解像力が低下し、更にレジスト液の保存時の安定性の点で余り好ましくない。

【0183】(f) 有機塩基性化合物（以下「(f) 成分」ともいう。）本発明で用いることのできる好ましい

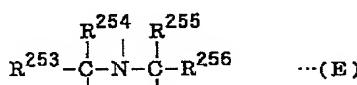
(f) 有機塩基性化合物とは、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。中でも含窒素塩基性化合物が好ましい。好ましい化学的環境として、下記式(A)~(E)構造を挙げることができる。

【0184】

【化63】



ここで、 R^{250} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。



(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

【0185】更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。

【0186】好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換も

しくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。

【0187】好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0188】特に好ましい化合物として、グアニジン、1, 1-ジメチルグアニジン、1, 1, 3, 3, 1-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノ

(51)

99

ピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トトリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられ、中でも好ましくは、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデカ-7-エン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノナ-5-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダール、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0189】これらの有機塩基性化合物は、単独あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。有機塩基性化合物の使用量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、0. 001~10重量%、好ましくは0. 01~5重量%である。0. 001重量%未満では本発明の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非照射部の現像性が悪化する傾向がある。

【0190】(g) フッ素及び/又はシリコン系界面活性剤(以下「(g) 成分」ともいう。次に本発明の電子線およびX線レジスト組成物に含有される(g) 成分であるフッ素系界面活性剤とシリコン系界面活性剤について説明する。本発明の組成物には、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤のいずれか、あるいは両方を含有することができる。

【0191】これらの(g) 成分として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号、米国特許5405720号、同5360692号、同5529881号、同5296330号、同5436098号、同5576143号、同5294511号、同5824451号記載の界面活性剤を挙げることができる。

(51)

100

き、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フローラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0192】(g) 成分の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常0. 00001~2重量%、好ましくは0. 0001~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0193】(h) 本発明に使用されるその他の成分本発明の電子線およびX線レジスト組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物等を含有させることができる。

【0194】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0. 5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1. 4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0195】このフェノール化合物の好ましい添加量は(d)アルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0196】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938、特開平2-28531、米国特許第4916210、欧州特許第219294等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することができる。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用できる化合物はこれらに限定されるものではない。

【0197】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトシ-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトロール、4, 4'-チ

(52)

101

オビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルフォキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルфон、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、パラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0198】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用することができる。

【0199】上記溶媒に上記(g)成分であるフッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤以外の界面活性剤を併用することもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンプロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレー

ト、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、アクリル酸系もしくはメタクリル酸系(共)重合ポリフローNo. 75, No. 95(共栄社油脂化学工業(株)製)等を挙げができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の全組成物の固形分に対し、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上を組み合わせて添加することもできる。

【0200】本発明の電子線およびX線レジスト組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例:シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーダー等の適当な塗布方法により塗布後、直描または所定のマスクを通して照射し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0201】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0202】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明の内容がこれにより限定されるものではない。

【0203】(本発明のポジ型電子線、X線レジスト組成物の合成例)

【合成例1:ポリ(p-ヒドロキシスチレン/ステレン)共重合体の合成】常法に基づいて脱水、蒸留精製したp-tert-ブトキシスチレンモノマー35.25g(0.2モル)及びスチレンモノマー5.21g(0.05モル)をテトラヒドロフラン100mLに溶解した。窒素気流及び攪拌下、80°Cにてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mLに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、テトラヒドロフラン150mLに溶解した。

(53)

103

これに4N塩酸を添加し、6時間加熱還流することにより加水分解させた後、5Lの超純水に再沈し、この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。更にテトラヒドロフラン200mLに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/スチレン)共重合体を得た。

【0204】〔合成例2：樹脂例(b-21)の合成〕
p-アセトキシスチレン32.4g(0.2モル)及びメタクリル酸t-ブチル7.01g(0.07モル)を酢酸ブチル120mLに溶解し、窒素気流及び攪拌下、80℃にてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.033gを2.5時間置きに3回添加し、最後に更に5時間攪拌を続けることにより、重合反応を行った。反応液をヘキサン1200mLに投入し、白色の樹脂を析出させた。得られた樹脂を乾燥後、メタノール200mLに溶解した。これに水酸化ナトリウム7.7g(0.19モル)/水50mLの水溶液を添加し、1時間加熱還流することにより加水分解させた。その後、水200mLを加えて希釈し、塩酸にて中和し白色の樹脂を析出させた。この樹脂を濾別し、水洗・乾燥させた。

更にテトラヒドロフラン200mLに溶解し、5Lの超純水中に激しく攪拌しながら滴下、再沈を行った。この再沈操作を3回繰り返した。得られた樹脂を真空乾燥器中で120℃、12時間乾燥し、ポリ(p-ヒドロキシスチレン/メタクリル酸t-ブチル)共重合体を得た。

【0205】〔合成3：樹脂例(b-3)の合成〕ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)10gをピリジン50mLに溶解させ、これに室温で攪拌下、二炭酸ジet-ブチル3.63gを滴下した。室温で3時間攪拌した後、イオン交換水1L/濃塩酸20gの溶液に滴下した。析出した粉体をろ過、水洗、乾燥すると、樹脂例(b-3)が得られた。

【0206】〔合成4：樹脂例(b-33)の合成〕p-シクロヘキシリルフェノール83.1g(0.5モル)を300mLのトルエンに溶解し、次いで2-クロロエチルビニルエーテル150g、水酸化ナトリウム25g、テトラブチルアンモニウムプロミド5g、トリエチルアミン60gを加えて120℃で5時間反応させた。反応液を水洗し、過剰のクロロエチルビニルエーテルとトルエンを留去し、得られたオイルを減圧蒸留にて精製すると4-シクロヘキシリルフェノキシエチルビニルエーテルが得られた。ポリ(p-ヒドロキシスチレン)(日本曹達社製VP-8000)20g、4-シクロヘキシリルフェノキシエチルビニルエーテル6.5gをTHF80mLに溶解し、これにp-トルエンスルホン酸0.01gを添加して室温で18時間反応させた。反応液を蒸留水5Lに激しく攪拌しながら滴下し、析出する粉体をろ過、

104

乾燥すると樹脂例(b-33)が得られた。

【0207】樹脂例(b-4)、(b-28)、(b-30)も対応する幹ポリマーとビニルエーテルを用いて、同様の方法により合成した。

【0208】(溶解阻止剤化合物の合成例-1：化合物例16の合成) 1-[α -メチル- α -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α' , α' -ビス(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン42.4g(0.10モル)をN,N-ジメチルアセトアミド300mLに溶解し、これに炭酸カリウム49.5g(0.35モル)、及びプロモ酢酸クミルエステル84.8g(0.33モル)を添加した。その後、120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2Lに投入し、酢酸にて中和した後、酢酸エチルにて抽出した。酢酸エチル抽出液を濃縮、精製し、化合物例16(Rは全て-CH₂COOC(CH₃)₂C₆H₅基)70gを得た。

【0209】(溶解阻止剤化合物の合成例-2：化合物例41の合成) 1,3,3,5-テトラキス-(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン44gをN,N-ジメチルアセトアミド250mLに溶解させ、これに炭酸カリウム70.7g、次いでプロモ酢酸t-ブチル90.3gを加え120℃にて7時間攪拌した。反応混合物をイオン交換水2Lに投入し、得られた粘稠物を水洗した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例41(Rはすべて-CH₂COOC₄H₉(t))が87g得られた。

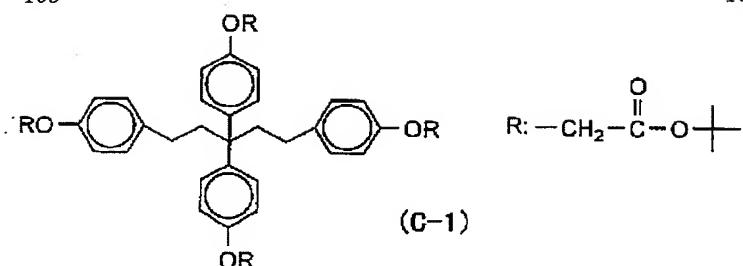
【0210】(溶解阻止剤化合物の合成例-3：化合物例43の合成) α , α , α' , α' , α'' , α'' , -ヘキサキス(4-ヒドロキシフェニル)-1,3,5-トリエチルベンゼン20gをジエチルエーテル400mLに溶解させた。この溶液に窒素雰囲気下で3,4-ジヒドロ-2H-ピラン42.4g、触媒量の塩酸を加え、24時間還流した。反応終了後少量の水酸化ナトリウムを加えた後ろ過した。ろ液を濃縮し、これをカラムクロマトグラフィーにて精製すると化合物例43(RはすべてTHP基)が55.3g得られた。

【0211】実施例1～26、比較例1～3
下記表1～2に示した成分を表1～2に示す溶剤8.2gに溶解させ、これを0.1μmのテフロン(登録商標)フィルターによりろ過してレジスト溶液を調製した。このように調製された樹脂組成物につき、下記方法により電子線照射によるレジストの画像性能を評価した。

【0212】表中の(C)溶解阻止剤における(C-1)、(C-2)は、下記の通りである。
【0213】
【化64】

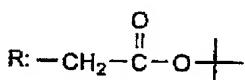
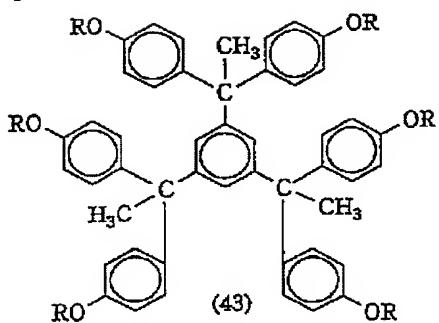
(54)

105



【0214】

【化65】

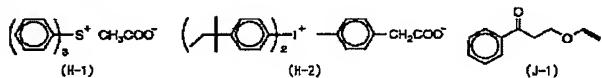


(C-2)

【0215】表中のその他の成分は、下記の通りである。

【0216】

【化66】



【0217】表中の(F)塩基性化合物は、以下の通りである。

(1) : 1, 5-ジアザピシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン

(2) : 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール

(3) : トリー-n-ブチルアミン

(4) : N-ヒドロキシエチルビペリジン

【0218】表中の(G)界面活性剤は、以下の通りである。

W-1 : メガファックF176 (大日本インキ(株) 製)

W-2 : メガファックR08 (大日本インキ(株) 製)

W-3 : ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株) 製)

W-4 : トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株) 製)

106

【0219】表中の溶剤は、以下の通りである。

10 PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテル
アセテート

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル
(1-メトキシ-2-プロパノール)

EL : 乳酸エチル

E E P : エトキシプロピオン酸エチル

BL : ラーブチロラクトン

CH : シクロヘキサン

【0220】使用したバインダー樹脂の組成、物性等は以下の通りである。

20 (b-3) : p-ヒドロキシスチレン/p-t-ブトキカルボキシスチレン共重合体 (モル比: 80/20)、重量平均分子量13000、分子量分布(Mw/Mn) 1.4

(b-4) : p-ヒドロキシスチレン/(1-エトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比: 70/30)、重量平均分子量12000、分子量分布(Mw/Mn) 1.3

(b-21) : p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルメタクリレート共重合体 (モル比: 70/30)、重量平均分子量16000、分子量分布(Mw/Mn) 2.0

30 (b-22) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-t-ブトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比: 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布(Mw/Mn) 1.1

(b-28) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フエニルオキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比: 85/15)、重量平均分子量12000、分子量分布(Mw/Mn) 1.2

(b-30) : p-ヒドロキシスチレン/p-(1-フエノキシエトキシエトキシ)スチレン共重合体 (モル比: 85/15)、重量平均分子量13000、分子量分布(Mw/Mn) 1.2

(PHS) : ポリ-p-ヒドロキシスチレン (日本曹達(株) 製、商品名VP-15000)

(PHS/St : 合成例1で合成したもの) : p-ヒドロキシスチレン/スチレン (モル比: 80/20)、重量平均分子量26000、分子量分布(Mw/Mn) 1.9

【0221】

【表1】

(55)

107

108

実施例	(a1)成分	(a2)成分	(b)樹脂	(c)成分	その他成分	(f) 塩基性化合物	(g) 界面活性剤	溶 剤
1	(PAG6-2) 0.2g	(I-1) 0.3g	(A-3) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
2	(PAG6-6) 0.1g	(I-1) 0.3g	(A-7) 10g			(2) 0.025g	(W-2) 0.03g	PGMEA
3	(PAG6-9) 0.2g	(I-1) 0.4g	(A-14) 10g			(3) 0.025g	(W-3) 0.03g	PGMEA
4	(PAG6-8) 0.2g	(I-9) 0.2g	(A-16) 10g			(4) 0.025g	(W-4) 0.03g	PGMEA
5	(PAG6-16) 0.5g	(I-15) 0.2g	(A-25) 10g		(H-1) 0.5g	(1) 0.03g	(W-1) 0.03g	PGMEA
6	(PAG6-17) 0.3g	(I-15) 0.5g	(A-36) 10g			(2) 0.05g	(W-4) 0.03g	PGMEA
7	(PAG6-26) 0.6g	(I-15) 0.1g	(A-38) 10g			(2) 0.02g	(W-2) 0.03g	PGMEA
8	(PAG6-22) 0.3g	(II-1) 0.4g	(A-41) 10g			(2) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
9	(PAG6-21) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-43) 10g			(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	EL/EEP=8/2
10	(PAG6-25) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-48) 9g	(C-2) 1g		(1) 0.025g	(W-4) 0.03g	EL/EEP=8/2
11	(PAG6-16) 0.2g	(II-1) 0.5g	(A-49) 10g			(4) 0.015g	(W-2) 0.03g	EL/EEP=8/2
12	(PAG6-18) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-51) 10g			(3) 0.01g	(W-4) 0.05g	EL/EEP=8/2
13	(PAG6-20) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-3) 10g			(2) 0.02g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
14	(PAG6-2) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-7) 10g			(2) 0.025g	(W-4) 0.05g	EL/EEP=8/2
15	(PAG6-16) 0.2g	(III-1) 0.5g	(A-22) 10g			(1) 0.025g	(W-2) 0.03g	EL/EEP=8/2
16	(PAG6-2) 0.2g	(I-2) 0.1g	(A-25) 10g			(1) 0.025g	(W-2) 0.03g	CH
17	(PAG6-28) 0.2g	(PAG4-5) 0.2g	(A-36) 10g			(4) 0.005g	(W-4) 0.05g	PGMEA/PGME=8/2
18	(PAG6-29) 0.2g	(PAG4-3) 0.5g	(A-38) 10g			(3) 0.005g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
19	(PAG6-30) 0.2g	(PAG4-17) 0.4g	(A-41) 10g		(H-1) 0.5g		(W-2) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
20	(PAG6-31) 0.2g	(PAG4-32) 0.5g	(A-43) 10g		(H-2) 0.5g		(W-3) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
21	(PAG6-28) 0.2g	(PAG3-16) 0.2g	(A-35) 10g			(1) 0.025g (2) 0.025g	(W-4) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2
22	(PAG6-29) 0.2g	(PAG3-21) 0.2g	(A-48) 9g		(J-1) 0.5g	(3) 0.005g	(W-1) 0.03g	PGMEA/PGME=8/2

【0222】

* * 【表2】

実施例	(a1)成分	(a2)成分	(b)樹脂	(c)成分	その他成分	(f) 塩基性化合物	(g) 界面活性剤	溶 剤
23	(PAG6-30) 0.2g	(I-9)と(II-1)の混合物 0.2g	p-PHS 7.5g	(C-2) 2.5g		(2) 0.1g	(W-4) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
24	(PAG6-2) 0.2g	(I-1) 0.5g	m-PHS 9g	(C-1) 1g	(H-2) 0.5g	(1) 0.06g	(W-2) 0.03g	PGMEA/BL=8/2
25	(PAG6-16) 0.2g	(II-1) 0.5g	p-PHS 8.5g	(C-1) 1g	(J-1) 0.5g	(1) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA/BL=8/2
26	(PAG6-27) 0.4g	(III-1) 0.3g	PHS/ST 9g	(C-2) 1g		(1) 0.025g	(W-4) 0.05g	PGMEA
比較例	1	—	(I-1) 0.3g	(A-3) 10g		(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
	2	(PAG6-2) 0.2g		(A-3) 10g		(1) 0.025g	(W-1) 0.03g	PGMEA
	3							

【0223】 A. 電子線照射評価

(評価方法) 感光性樹脂組成物をスピニコーターによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120°Cで60秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.8 μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、電子線描画装置（加速電圧50 keV、ビーム径0.20 μm）で照射し、照射後直ぐに110°Cで90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23°Cで60秒間現像し、30秒間純水にてリーンした後、乾燥した。このようにして得られたラインアンドスペースパターンの形成されたサンプルを、走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像力、PCDを評価した。

【0224】 (感度評価法) 感度は0.18 μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法) 解像力は0.18 μmのラインアンド

スペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0225】 (PCDの評価法) 上記の方法により得られたレジスト膜を電子線描画装置内で高真空下120分間放置したのち、同様の方法によりレジストパターンを形成した。上記感度評価法により求めた照射量（この場合はレジスト膜形成後高真空下120分間放置ではなく、直ちに照射）と同一の照射量における限界解像力を測定した。この限界解像力と上記で得られた限界解像力が近い値を示すもの程、PCD安定性が良好である。

【0226】

【表3】

40

(56)

109

実施例	解像力(μm)	PCD(μm)
1	0.11	0.11
2	0.11	0.11
3	0.11	0.11
4	0.10	0.10
5	0.10	0.10
6	0.10	0.10
7	0.10	0.10
8	0.115	0.115
9	0.115	0.115
10	0.115	0.115
11	0.115	0.115
12	0.115	0.115
13	0.11	0.11
14	0.11	0.11
15	0.10	0.10
16	0.10	0.10
17	0.10	0.10
18	0.10	0.10
19	0.10	0.10
20	0.11	0.11
21	0.11	0.11
22	0.115	0.115
23	0.115	0.115
24	0.15	0.15
25	0.10	0.10
26	0.115	0.115
比較例1	0.115	0.14
比較例2	0.115	0.15

【0227】表3に示された結果から以下のことが明らかである。本発明のポジ型電子線レジスト組成物は、高*

* 解像力で、露光マージン、焦点深度が良好である。更に、実施例1～26について、パターンプロファイルについて評価したところ、全てにおいて、プロファイルは良好であった。しかし、比較例についても同様に評価したところ、逆テーパープロファイルになった。

【0228】B. X線照射評価

表1～2の実施例15～22に示した成分を0.1 μmのテフロンフィルターによりろ過してレジスト液を調整した。これをスピンドルにより、ヘキサメチルジシリザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.35 μmのレジスト膜を形成した。

【0229】このレジスト膜をX線等倍照射装置(XR-S-200、ギャップ値20 μm)で照射し、照射後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。さらに2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水でリノスした後乾燥した。このようにして形成されたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターンについて走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像力を評価した。

【0230】(感度評価法) 感度は0.18 μmのコンタクトホールパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法) 解像力は0.18 μmのコンタクトホールパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0231】

【表4】

実施例(EB)	感度(mJ/cm ²)	解像力(μm)	プロファイル
15	30	0.08	矩形
16	40	0.09	矩形
17	60	0.10	矩形
18	50	0.10	矩形
19	60	0.09	矩形
20	70	0.09	矩形
21	90	0.10	矩形
22	70	0.10	矩形

【0232】結果より、本発明のレジスト組成物はX線照射評価においても高感度、高解像力であることがわかる。

【0233】次に、本発明のネガ型電子線およびX線レジスト組成物の実施例について記載する。

(本発明のネガ型電子線、X線レジスト組成物の合成例)

1. 構成素材の合成例

(1) アルカリ可溶性樹脂

1) 5-ビニル-1,3-ベンゾジオキソール14.8 g、4-ヒドロキシスチレン108.1 gを乾燥THF 270 mlに加えた後、窒素気流下70℃に加熱し

た。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰り返し、減圧乾燥し樹脂(P-1)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で17,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.15であった。

2) 上記と同様の方法により樹脂(P-2)から樹脂(P-5)、(P-9)、(P-11)、(P-7)前駆体を得た。

(57)

111

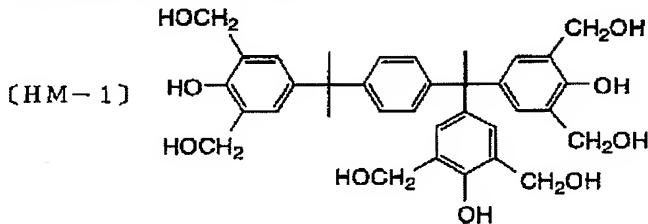
【0234】3) 5-ビニル-1, 3-ベンゾジオキソール148. 2 g を乾燥THF 270m1に加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂を得た。得られた樹脂のうち30gを1,2-ジクロロエタン300m1に溶解した。窒素気流下、3臭化ホウ素-メチルスルフィド錯体の塩化メチレン溶液を適量加え、4時間加熱還流した後、冷却した。反応中一定時間毎に少量サンプリングして、メタノールを加えてポリマーを取り出し、¹³C-NMRで分解率をモニターする予備実験により反応時間を決めた。反応液にメタノールを加え、反応液を濃縮した。残さにアセトン/メタノールを加えて再溶解し、脱気した水に注いで析出した粉体をろ過して集め、減圧乾燥して樹脂(P-3)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で14,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.21であった。

4) 上記と同様の方法で、樹脂(P-4)を得た。

【0235】5) 4-ビニルカテコールを常法により、イミダゾール、t-ブチルジメチルシリルクロリドを用いて保護したモノマー218.8g、5-ビニル-1,3-ベンゾジオキソール29.6g、4-t-ブトキシカルボニルオキシスチレン44.1g、を乾燥THF 270m1に加えた後、窒素気流下70℃に加熱した。反応温度が安定したところで、和光純薬(株)製V-601を前記モノマー総モル数の2.5%加え、反応を開始させた。6時間反応させた後、反応混合物をTHFで希釈し、大量のヘキサン中に投入し、析出させた。粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂を得た。得られた樹脂を常法によりフッ素イオンで処理し、脱保護して樹脂(P-6)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で16,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.30であった。

6) 上記と同様の方法で、樹脂(P-8)及び樹脂(P-10)を得た。

【0236】7) 上記1)と同様な方法で得られた前



(57)

112

駆体ポリマー20gを乾燥THF 80m1に溶解した。 β -シクロヘキシリエチルビニルエーテル1.4g、p-トルエンスルホン酸10mgを加え、室温にて1時間攪拌し、トリエチルアミンを加えた。反応液を水に注いで析出した粉体をろ過して集め、減圧乾燥し樹脂(P-7)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で19,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=2.20であった。

【0237】8) 4-ヒドロキシスチレンを常法により、イミダゾール、t-ブチルジメチルシリルクロリドを用いて保護したモノマー211.0g(0.9mol)、5-ビニル-1,3-ベンゾジオキソール14.8g(0.1mol)、脱気乾燥THF 270m1を用い、封管中-78℃で12mmolのs-ブチルリチウムを用い、ガラスシールを破って反応を開始させた。3時間反応させた後、脱気したメタノールで反応を終了させた。大量のヘキサン中に投入し、析出した粉体をろ過して集め、更にTHF-ヘキサン系で再沈殿を2度繰返し、減圧乾燥し樹脂を得た。得られた樹脂を常法によりフッ素イオンで処理し、脱保護して樹脂(P-14)を得た。得られた樹脂の分子量は、GPC測定の結果、ポリスチレン換算で重量平均分子量(Mw)で10,000であり、分子量分散度(Mw/Mn)=1.10であった。

9) 上記と同様の方法で、樹脂(P-15)を得た。

【0238】(2) 架橋剤

架橋剤〔HM-1〕の合成

1-[α -メチル- α -(4-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α , α -ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン20g(本州化学工業(株)製Triis p-PA)を10%水酸化カリウム水溶液に加え、攪拌、溶解した。次にこの溶液を攪拌しながら、37%ホルマリン水溶液60m1を室温下で1時間かけて徐々に加えた。さらに室温下で6時間攪拌した後、希硫酸水溶液に投入した。析出物をろ過し、十分水洗した後、メタノール30m1より再結晶することにより、下記構造のヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕の白色粉末20gを得た。純度は92%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0239】

【化67】

(58)

113

【0240】架橋剤〔MM-1〕の合成

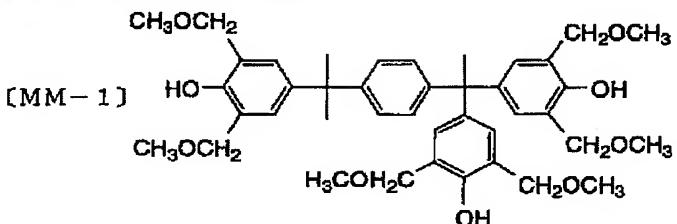
上記合成例で得られたヒドロキシメチル基を有するフェノール誘導体〔HM-1〕20 gを1リットルのメタノールに加え、加熱攪拌し、溶解した。次に、この溶液に濃硫酸1m1を加え、12時間加熱還流した。反応終了後、反応液を冷却し、炭酸カリウム2gを加えた。この混合物を十分濃縮した後、酢酸エチル300m1を加*

114

* えた。この溶液を水洗した後、濃縮乾固させることにより、下記構造のメトキシメチル基を有するフェノール誘導体〔MM-1〕の白色固体22gを得た。純度は90%であった(液体クロマトグラフィー法)。

【0241】

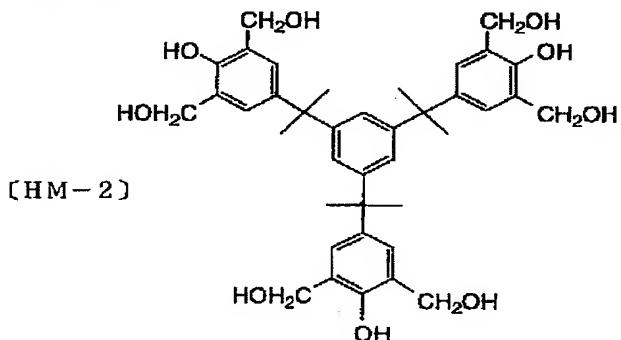
【化68】



【0242】さらに、同様にして以下に示すフェノール誘導体を合成した。

【0243】

【化69】

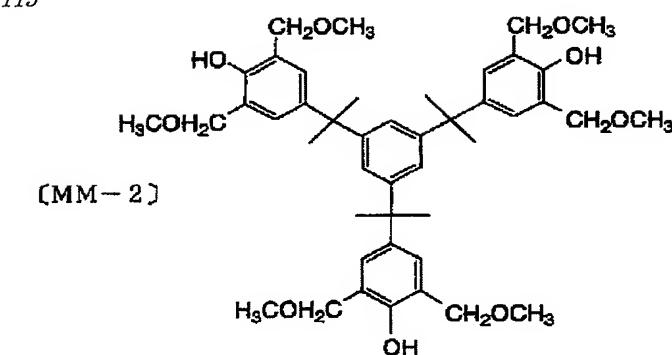


【0244】

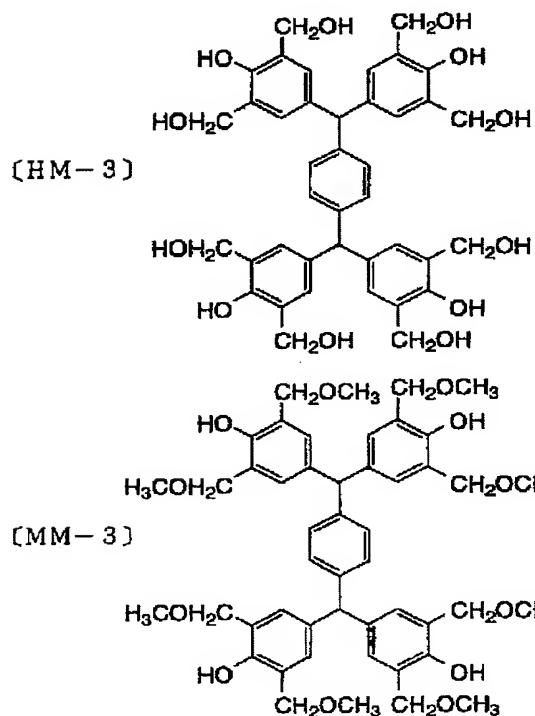
【化70】

(59)

115



116

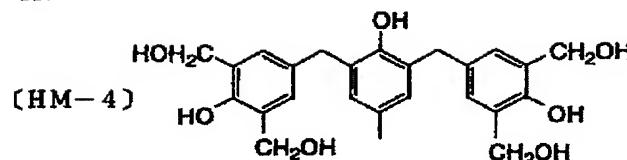


【0245】

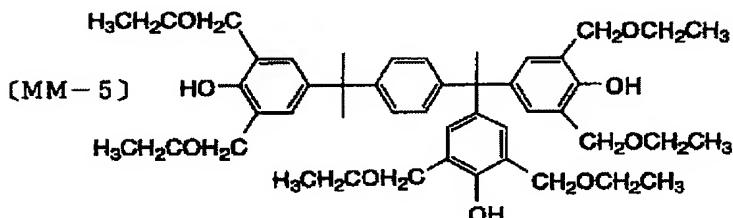
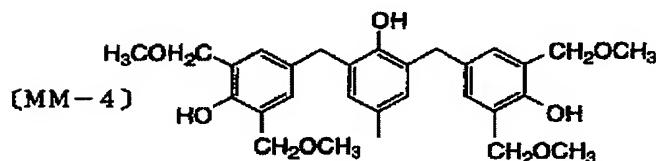
【化71】

(60)

117



118



【0246】2. 実施例 [実施例、比較例]

(1) レジストの塗設

上記の合成例から選んだ本発明を構成する化合物と比較用化合物を用いて、下記表5に示す組成で固形分濃度12%のフォトレジスト組成物の溶液を調整した。各試料溶液を0.1 μmのフィルターで濾過したのち、スピニ*

* コーターを利用して、シリコンウェハー上に塗布し、10°C、90秒間真空吸着型のホットプレートで乾燥して、膜厚0.3 μmのレジスト膜を得た。

【0247】

【表5】

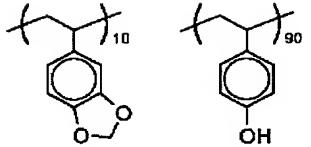
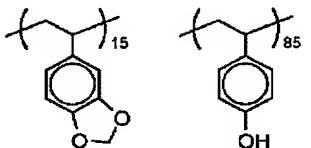
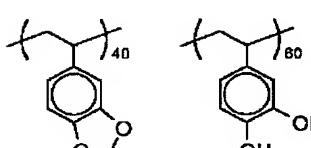
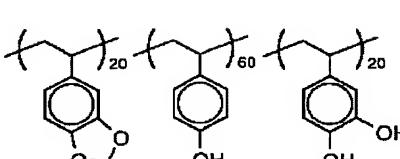
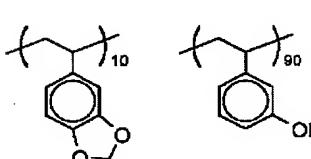
実施例	(a1)成分	(a2)成分	樹脂 (10.0g)	架橋剤	塩基性化合物	界面活性剤 (0.0003g)	溶剤
2-1	(PAG6-2) 0.1g	(I-1) 0.5g	P-1 (MM-1) 1.5g	—	W-1	PGMEA	
2-2	(PAG6-6) 0.25g	(II-1) 0.25g	P-2 (MM-3) 2.5g	—	W-1	PGMEA	
2-3	(PAG6-9) 0.2g	(I-9) 0.3g	P-3 (MM-4) 2.0g	(1) 0.01g	W-1	PGMEA	
2-4	(PAG6-8) 0.5g	(I-1) 0.1g (PAG4-32) 0.2g	P-4 (MM-2) 2.0g	(1) 0.02g	W-2	PGMEA/PGME=8/2	
2-5	(PAG6-16) 0.3g	(I-15) 0.2g	P-5 (MM-5) 2.0g	(1) 0.001g	W-2	EL/EPP=8/2	
2-6	(PAG6-28) 0.5g	(II-1) 0.05g (PAG4-3) 0.05g	P-6 (HM-1) 2.0g	(2) 0.1g	W-2	EL/EPP=8/2	
2-7	(PAG6-22) 0.6g	(I-1) 0.1g	P-7 (MM-1) 2.0g	(2) 0.01g	W-2	PGMEA/PGME=8/2	
2-8	(PAG6-21) 0.1g	(I-1) 0.6g	P-8 (MM-1) 3.0g	(2) 0.01g	W-2	PGMEA/BL=8/2	
2-9	(PAG6-25) 0.3g	(I-9)と(II-1)の混合物 0.3g	P-9 (MM-3) 1.5g	(2) 0.01g	W-3	PGMEA	
2-10	(PAG6-17) 0.4g	(I-1) 0.2g (II-1) 0.2g	P-10 (MM-3) 2.5g	(2) 0.01g	W-3	PGMEA	
2-11	(PAG6-18) 0.05g	(PAG4-3) 0.7g	P-11 (MM-1) 2.0g	(3) 0.005g	W-4	PGMEA	
2-12	(PAG6-28) 0.1g	(PAG4-17) 0.1g	P-12 (CL-2) 3.0g	(3) 0.02g	W-4	PGMEA/PGME=8/2	
2-13	(PAG6-29) 0.2g	(PAG4-5) 0.2g	P-13 (HM-1) 1.5g (CL-3) 0.5g	(3) 0.01g	W-4	PGMEA/PGME=8/2	
2-14	(PAG6-30) 0.4g	(PAG4-32) 0.2g	P-7 (MM-1) 2.0g (CL-1) 2.0g	(4) 0.005g	W-4	PGMEA/PGME=8/2	
2-15	(PAG6-31) 0.25g	(PAG3-16) 0.25g	P-10 (CL-2) 2.5g	(4) 0.02g	W-4	PGMEA/PGME=8/2	
2-16	(PAG6-27) 0.5g	(PAG3-21) 0.5g	P-1 (CL-3) 2.5g	(1) 0.005g (2) 0.005g	W-4	PGMEA	
比較例 2-1	(PAG6-2) 0.1g	—	P-1 (MM-1) 1.5g	—	W-1	PGMEA	
比較例 2-2	—	(III-1) 0.25g	P-2 (MM-3) 2.5g	—	W-1	PGMEA	

【0248】表5において使用した略号は下記の内容を示す。

<樹脂>

【0249】

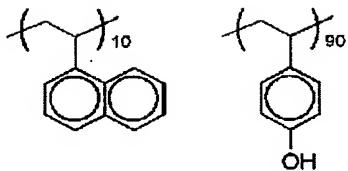
【化72】

	(61)		
	119	Mw/Mn	120
P-1		17,000	【0 2 5 0】 【化73】
P-2		15,500	2.15
P-3		14,000	1.97
P-4		15,000	2.21
P-5		18,000	2.05
		1.80	

(62)

121

P-6



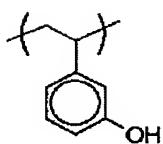
122

 M_w M_w/M_n

16,000

2.30

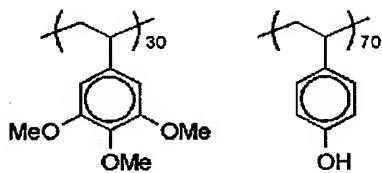
P-7



19,000

2.2

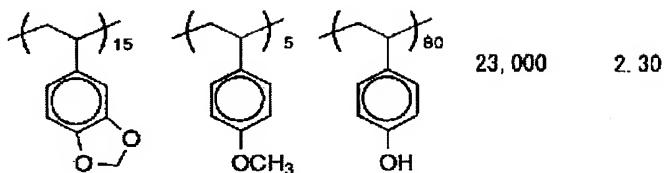
P-8



21,000

2.10

P-9



23,000

2.30

【0251】

【化74】

		(63)	
		Mw	Mw/Mn
P-10		15,000	1.95
123			
P-11		12,000	1.2
124			
P-14		10,000	1.10
P-15		9,000	1.07

【0252】

P-12: ポリ-(p-ヒドロキシスチレン) (日本曹達(株)製、商品名
VP-8000)

Mw 10,000 Mw/Mn = 1.2

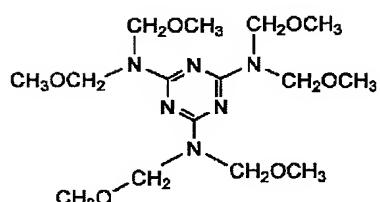
P-13: ノボラック樹脂・
m-クレゾール/p-クレゾール=45/55(モル比)
Mw 6,500

【0253】

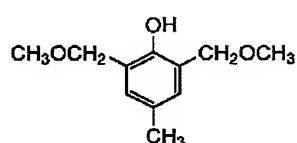
【化75】

(架橋剤)

CL-1:

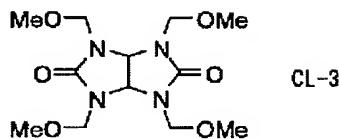


CL-2:



【0254】

【化76】



【0255】A. 電子線照射評価

(評価方法) このレジスト膜に電子線描画装置(加速電圧50KeV)を用いて照射を行った。照射後にそれぞれ110°Cの真空吸着型ホットプレートで60秒間加熱を行い、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド(TMAH)水溶液で60秒間浸漬し、30秒間水でリノスして乾燥した。得られたパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡により観察し、解像力、露光マージン、焦点深度を評価した。性能評価結果を表6に示す。

(64)

125

した。

【0256】(感度評価法) 感度は0.16 μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法) 解像力は0.16 μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0257】(PCDの評価法) 上記の方法により得られたレジスト膜を電子線描画装置内で高真空中120分*

実施例	感度(μC/cm ²)	解像力(μm)	PCD(μm)
2-1	5	0.09	0.09
2-2	3	0.11	0.11
2-3	13	0.12	0.12
2-4	10	0.11	0.11
2-5	11	0.10	0.10
2-6	15	0.11	0.11
2-7	11	0.10	0.10
2-8	17	0.12	0.12
2-9	16	0.13	0.13
2-10	15	0.11	0.11
2-11	16	0.12	0.12
2-12	20	0.15	0.15
2-13	22	0.16	0.16
2-14	19	0.15	0.15
2-15	24	0.14	0.14
2-16	25	0.15	0.15
比較例 2-1	35	0.20	0.25
比較例 2-2	19	0.16	0.23

【0259】[評価結果の説明] 表6の結果に示すように、2種の酸発生剤を組合せた本発明のレジスト組成物は、より高感度、高解像力で、特にそれぞれの酸発生剤を単独で用いた比較例のレジスト組成物と比べて、PCDが良好である。

【0260】更に、実施例2-1～2-16について、パターンプロファイルについて評価したところ、全てにおいて、プロファイルは良好であった。しかし、比較例についても同様に評価したところ、テーパープロファイルになった。

【0261】また、上記樹脂(P-14)及び(P-15)を用いて、その他は上記実施例2-10と同様の方法で評価した。その結果、樹脂(P-14)及び(P-15)を用いた場合も、実施例2-10と同様の著しい効果が得られた。

【0262】B. X線照射評価

表5の実施例2-1～2-5に示した成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート10.2gに溶解させ、これを0.1 μmのテフロンフィルターによりろ過してレジスト液を調整した。これをスピンドルにより、ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.35 μmのレジスト膜を形成した。

* 間放置したのち、同様の方法によりレジストパターンを形成した。上記感度評価法により求めた照射量(この場合はレジスト膜形成後高真空中120分間放置ではなく、直ちに照射)と同一の照射量における限界解像力を測定した。この限界解像力と上記で得られた限界解像力が近い値を示すもの程、PCD安定性が良好である。

【0258】

【表6】

【0263】このレジスト膜をX線等倍照射装置(XRS-200、ギャップ値20 μm)で照射し、照射後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。

30 さらに2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水でリノスした後乾燥した。このようにして形成されたラインアンドスペースパターンおよびコンタクトホールパターンについて走査型電子顕微鏡で観察し、感度、解像力を評価した。

【0264】(感度評価法) 感度は0.18 μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量を表す。

(解像力評価法) 解像力は0.18 μmのラインアンドスペース(1/1)のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0265】

【表7】

実施例	感度(mJ/cm ²)	解像力(μm)
2-1	40	0.09
2-2	58	0.10
2-3	62	0.10
2-4	50	0.09
2-5	38	0.08

50 【0266】結果より、本発明のレジスト組成物はX線

(65)

127

照射評価においても高感度、高解像力であることがわかる。

【0267】

128

【発明の効果】本発明の電子線、X線レジスト組成物により、高感度、高解像力であり、更にP C Dが良好な電子線、X線レジスト組成物を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 識別記号
 G 0 3 F 7/032
 7/038 6 0 1
 H 0 1 L 21/027

F I テーマコード (参考)
 G 0 3 F 7/032
 7/038 6 0 1
 H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

F ターム (参考) 2H025 AA00 AA01 AA02 AA03 AB16
 AC05 AC06 AD01 AD03 BE00
 BE07 BE10 BG00 CB52 CC20
 FA03 FA12 FA17
 4J002 BC061 BC071 BC072 BC121
 BC122 BE022 BG012 BG051
 BG052 BH011 BH021 CC042
 CC112 EB106 EE037 EE047
 EJ017 EJ018 EJ037 EJ047
 EL097 EV077 EV207 EV227
 EV246 EV256 EV296 FD148
 FD206 FD207 GP03